SOURCE UNKNOWN

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

SURPLUS
LIBRARY OF CONGRESS
Copy 1958
DUPLICATE

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXXI

6
ВЫПУСК

ИЮНЬ
1957

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

APR 4 1958
UNIVERSITY LIBRARY OF MIAMI

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редакционная коллегия:

В. Я. АНОСОВ, К. В. АСТАХОВ, А. И. БРОДСКИЙ, Г. К. БОРЕСКОВ, Я. И. ГЕРАСИМОВ, С. В. ГОРБАЧЕВ, Г. С. ЖДАНОВ, Л. А. НИКОЛАЕВ, Н. Н. СЕМЕНОВ, А. Н. ТЕРЕНИН, А. Н. ФРУМКИН, К. В. ЧМУТОВ

Главный редактор Я. И. ГЕРАСИМОВ

Заместители главного редактора С. В. ГОРБАЧЕВ, К. В. ЧМУТОВ
Отв. секретарь Л. А. НИКОЛАЕВ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

НЕКОТОРЫЕ СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ГОМОГЕННОГО КАТАЛИЗА

Л. А. Николаев

В области гетерогенного катализа споры между сторонниками «чисто химических» и «чисто физических» представлений достигали временами большой остроты. В гомогенном катализе ценность химической трактовки вопросов никем не оспаривалась; относительно медленное развитие этой ветви катализа и ограниченность ее практических применений, по-видимому, можно рассматривать как свидетельство важности объединения усилий химиков и физиков.

Именно физико-химические методы исследования позволили получить за последние десятилетия в области гомогенного катализа такие результаты, которые сделали эту область одной из интереснейших и перспективных ветвей физической химии.

В нашем обзоре мы сосредоточим внимание только на таких явлениях гомогенного катализа (главным образом в водных растворах), механизм которых типичен для широкого круга реакций и заслуживает внимания, точки зрения общих проблем катализа.

Рассмотрим сначала характерные особенности кислотно-основного катализа, поскольку каталитические свойства кислот и оснований послужили отправной точкой для глубоких обобщений не только в неорганической и физической химии, но также и в других областях естествознания, в частности в биохимии.

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ КАТАЛИЗ

Каталитические свойства кислот и оснований были известны очень давно; так, еще в 1781 г. Пармантье изучал гидролиз крахмала под влиянием кислот и щелочей. Однако смысл этих явлений начал проясняться лишь к концу девятнадцатого века, когда были разработаны принципы теории электролитической диссоциации. В это время каталитические свойства склонны были приписывать только ионам H^+ и OH^-.

Исследования Экри, Джонсона, Сентера, Гольдшмидта, Даусона и др. [1—4], выполненные в основном в период с 1907 по 1915 г., привели этих авторов к заключению, что носителем каталитических свойств является также и молекула катализатора.

В 1923 г. Бренстед и Лоури [5, 6] предложили ныне широко известное определение понятий кислота и основание, согласно которому имеет место общее соотношение:

$$\text{Кислота-основание} + H^+$$

Выбор того или иного определения в данном случае отнюдь не является только терминологической задачей; ко времени работ Бренстеда стала ощущаться необходимость дать объяснение тем случаям катализа, в которых каталитические свойства, типичные для кислот и оснований в старом смысле слова, обнаруживались у веществ совершенно иной химической природы.

Так, например, разложение нитрамида на закись азота и воду, катализируемое ионами OH^-, ускоряется также анионами слабых кислот, глином и комплексным катионом $[Co(NH_3)_5(OH)]^{2+}$.

С точки зрения теории Бренстеда это вполне закономерно, так как все перечисленные вещества являются основаниями — их общим свойством будет способность присоединять протон. Для анионов кислот и анилина это не требует пояснений; комплексный катион $[Co(NH_3)_5(OH)]^{2+}$, присоединяя H_3O^+, образует $Co(NH_3)_5(H_2O)^{3+}$, т. е. имеет место равновесие:

$$[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Co(NH_3)_5(OH)]^{2+} + H_3O,$$

в котором ион $[Co(NH_3)_5(OH)]^{2+}$ является основанием, а ион $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ «сопряженной» ему кислотой.

Развитие идей Бренстеда, подкрепленных обширным экспериментальным материалом, собранным его сотрудниками и учениками, привело к выводу, что «кислотным» катализатором может быть любое вещество, в молекуле которого имеется группа, способная отщеплять протон, а «основным» — вещество, содержащее группу, способную присоединять протон. В 1927 г. Лоури [7] сделал важное открытие, показав, что для реакции муторотации глюкозы обязательно наличие катализаторов обоих типов, т. е. и доноров и акцепторов протонов. Муторотация не происходит, если глюкоза растворена в чистом крезоле или в чистом пиридине, но легко протекает в смеси этих веществ. При этом крезол играет роль донора, а пиридин—акцептора протонов. Возможность осуществления муторотации в воде объясняется тем, что вода может выполнять обе эти функции, т. е. и присоединять и отдавать протон. Распространяя такое толкование и на другие случаи кислотно-основного катализа, можно представить себе механизм действия кислот и оснований (в понимании Бренстеда) с помощью следующей схемы:

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА

При помощи соответствующей схемы (аналогичной тем, которые часто применяют в энзимологии) нетрудно представить себе и действие основного катализатора. Таким образом, смысл действия кислотно-основных катализаторов заключается в процессах присоединения и отнятия протона, причем эти процессы осуществляются в различных точках молекулы субстрата. В настоящее время едва ли можно сомневаться в правильности основной идеи, связывающей каталитическую функцию кислот и оснований с процессами перехода протона. Однако принятие вышеприведенной схемы поставило на очередь целый ряд новых важных вопросов, некоторые из которых мы и рассмотрим в общих чертах.

Вслед за актом присоединения протона следует смещение электронов внутри молекулы субстрата, которое Лоури назвал «внутримолекулярным электролизом», приводящее к изменению структуры субстрата и к отщеплению протона. Первоначальные представления Лоури об одновременности процессов присоединения и отдачи протона сменились всякой уверенностью в том, что мы имеем здесь дело с двумя последовательными этапами, совершающимися, вообще говоря, с различной скоростью. Для

понимания особой роли именно протона в кислотно-основном катализе необходимо иметь в виду, с одной стороны, его большой электростатический потенциал, а с другой,—легкость, с которой протон присоединяется к неразделенным парам электронов (см. [8]). Исследования природы водородной связи, в частности работы Н. Д. Соколова [9], Н. М. Эмануэля [10] и др., показали, что этот тип связей несомненно также возникает в процессе перехода протона от катализатора к субстрату, существенно облегчая этот переход. Если к молекуле типа XH приближается, например, атом Y, располагающий парой электронов, то возникновение водородной связи X—H...Y снижает энергию активации процесса перехода протона от X к Y, и скорость этого процесса будет тем больше, чем прочнее водородная связь. Н. Д. Соколов нашел зависимость между энергией переноса протона и смещением частоты колебаний связи X и H, вызываемом водородной связью [9]. Развитие аналогичных представлений постепенно, но все более отчетливо определяет проблему взаимодействия катализатора и субстрата в том лабильном комплексе, который они образуют в момент реакции. Более ранняя точка зрения придавала значение обратимой диссоциации катализатора, причем рассматривался комплекс, образуемый субстратом и протоном* . Практически несомненно встречаются оба случая, хотя дифференциация иногда представляет собой трудную задачу.

Исследования влияния изотопии на кинетику каталитических реакций, связанных с переносом протона, открывает в этом отношении очень интересные перспективы. Имеется возможность отличить реакции, в которых этап, определяющий скорость, есть перенос протона от катализатора к субстрату (или обратно), от реакций, в которых скорость определяется распадом промежуточной формы. Большое число реакций кислотно-основного катализа в тяжелой воде, изученных за последние годы, составляет ценный материал для суждения о влиянии на кинетику процесса замены обычного водорода на дейтерий. Исследовались реакции муторотации, бромирования ацетона, гидролиз сложных эфиров, разложение дитионовой кислоты, нитрамида и др. (обзор см. в статье Рейтца и в книгах С. З. Рогинского и А. И. Бродского [8]).

Отношение констант скоростей для реакций, катализируемых водородом и дейтерием k_H/k_D, в некоторых случаях оказалось больше, а в некоторых — меньше единицы; так, для процесса муторотации глюкоз эта величина составляет 1,2 (кислотный катализ), для гидролиза ацетамида 1,1, а для бромирования ацетона 0,5.

Если речь идет о кислотном катализе, то первой ступенью реакции является переход протона от кислоты к субстрату, вторая ступень — это превращение протонизированной молекулы («ониевого» иона), в результате которого протон переходит к сопряженному основанию, и получается конечный продукт.

Допустим, что распад промежуточного продукта совершается настолько медленно, что устанавливается равновесие между субстратом кислотой и промежуточным продуктом. Обозначим через |HA| — концентрацию кислоты, |XH| — концентрацию субстрата.

Тогда можно написать

$$XH + HA \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} XH_2^+ + A^-, \quad XH_2^+ \underset{k_3}{\rightarrow} T$$

где T — конечный продукт.

Во второй стадии имеет место превращение иона XH^{2+} в конечный продукт, в то время как ион водорода переходит к аниону A^-.

---

* Недавно Истэм, Блэкэл, Латремуй, изучая муторотацию производных глюкозы в нитрометане, показали, что переходное состояние представляет собой циклический комплекс, в котором происходит перенос протона без участия ионов [11].

Из условия равновесия следует

$$|XH^{2+}| = K|XH|\cdot|HA|/|A^-|$$

где K — константа равновесия. Константа кислотности катализирующей кислоты может быть записана в виде:

$$K_{HA} = |A^-|\cdot|H_3O^+|/|HA|,$$

поскольку ион водорода в воде находится в форме иона гидроксония.

Скорость v реакции пропорциональна концентрации XH_2^+. На этом основании пишем

$$v = k_3K|H_3O^+||XH|/K_{HA}$$

При замене водорода дейтерием происходит следующее: во-первых, поскольку константа диссоциации тяжелой воды примерно в пять раз меньше таковой у H_2O, отношение K/K_{HA} увеличивается. Вообще говоря, сила кислоты характеризуется константой равновесия реакции: кислота-основание + протон; однако в воде протон существует в форме иона гидроксония H_3O^+, и поэтому силу кислоты относят к воде, т. е. мерой силы кислоты считают константу равновесия реакции:

$$\text{кислота} + \text{вода} = \text{сопряженное основание} + H_3O^+.$$

Здесь, следовательно, вода играет роль основания. Тяжелая вода — более слабое основание, и поэтому для нее константа этой реакции будет иметь меньшее значение. Во-вторых, как это нетрудно предвидеть, константа k_3 уменьшается, но, как показывают опытные данные, не более чем в четыре раза, и, таким образом, ее уменьшение не сможет компенсировать рост отношения K/K_{HA}. В итоге замена водорода дейтерием увеличивает скорость реакции.

В приведенном рассуждении существенную роль играло предположение о том, что между катализатором и субстратом устанавливается равновесие. Следовательно, увеличение скорости при замене водорода дейтерием может служить критерием равновесия. В этом случае мы имеем дело с так называемым специфическим катализом, вызываемым кислотами, дающими ион водорода; если же замена водорода на дейтерий замедляет реакцию, то равновесие не имеет места. Это — случай общего катализа, когда катализатор способен только передавать протон молекуле субстрата.

Примером практического применения изотопных методов может служить исследование реакции бромирования ацетона. Эта реакция ускоряется и кислотами, и щелочами. При основном катализе замена водорода дейтерием уменьшает скорость — контролирующей стадией является переход протона от кетона к катализатору. Если катализатором является кислота, то в результате присоединения протона получается энол-ион, находящийся в равновесии с катализатором и кетоном. Стадия, определяющая скорость, заключается в отдаче водородного иона. Скорость реакции в тяжелой воде больше, чем в легкой. При этом и тяжелый и легкий ацетон бромируются быстрее под влиянием иона D_3O^+, чем под влиянием H_3O^+. Основной катализ осуществляется в тяжелой воде и легкой воде в присутствии ацетат-иона (основание).

Перейдем теперь к вопросу о связи между каталитическим эффектом, т. е. наблюдаемой скоростью реакции, и характерными свойствами катализатора и субстрата. В первые годы развития теории Бренстеда катализатор привлекал большее внимание, чем субстрат. Бренстеду и Пидерсену [12] удалось показать, что между константой диссоциации кислоты K_A и основания K_B, с одной стороны, и каталитическими конста

тами K_A и K_B, характеризующими действие этих веществ,—с другой, существует связь, выражаемая уравнениями:

$$k_A = G_A K_A^{\alpha}; \quad k_B = G_B K_B^{\beta}, \quad 0 < \alpha, \ \beta < 1.$$

Следует иметь в виду, что константа равновесия (ионизации) кислоты представляет собой, в сущности, константу равновесия реакции между кислотой и растворителем:

$$HA + H_2O = A^- + H_3O^+.$$

Чем больше скорость перехода протона от различных кислот к молекуле данного растворителя, тем больше и скорость перехода протона от кислоты к субстрату. Естественно предположение, что в той же последовательности падает и скорость обратной реакции — переход протона к сопряженному основанию. Таким образом, константа равновесия изменяется, вообще говоря, в большей степени, чем константа скорости, откуда и получается вышеприведенное уравнение. Соответствующее выражение получается и для основания. Эти выражения, очевидно, дают зависимости между термодинамической и кинетической величинами, но теоретическое обоснование этой зависимости не более строго, чем разложение константы равновесия на две кинетические константы. Зато в области катализа уравнения Бренстеда оказались очень полезными, и справедливость их была подтверждена многочисленными опытами Педерсена, Белла и др., причем исследовались не только водные растворы, но и растворы в изоамиловом спирте, хлорбензоле и бензоле. Величины G_A, G_B, α и β суть константы для данной реакции, температуры, растворителя и серии сходных по типу катализаторов. Несложные рассуждения показывают, что если кислота имеет p способных к диссоциации протонов (связанных одинаково прочно), а сопряженное основание q эквивалентных точек, в которых протон может присоединиться, то уравнения Бренстеда принимают вид:

$$\frac{k_A}{p} = G_A\left(\frac{q}{p}K_A\right)^{\alpha}; \quad \frac{k_B}{q} = G_B\left(\frac{p}{q}K_B\right)^{\beta}.$$

Проверка этих соотношений на примере реакции разложения нитрамида дала очень хорошие результаты и является свидетельством правильности идей Бренстеда *. Рассмотрение «критических» комплексов, образуемых катализатором и субстратом, и введение коэффициента активности для них вместе с допущением, что стадией, определяющей скорость, является распад комплексов, позволил Бренстеду учесть влияние ионной силы раствора на каталитическую активность.

Позже Гамметт [14] связал свойства среды, в которой происходит реакция, со свойствами катализатора, введя поправку, приложимую к концентрированным растворам. Рассматривая равновесие между субстратом, ионом водорода и протонизированной молекулой, мы можем написать

$$A + H^+ \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} AH^+ \rightarrow \text{продукт}; \quad [H^+] f_{H^+} = a_{H^+};$$

$$\frac{[AH^+] f_{AH^+}}{[A][H^+] f_A f_H} = \frac{k_1}{k_2} \quad \text{и} \quad [AH^+] = \frac{k_1}{k_2}[A]\, a_{H^+} \frac{f_A}{f_{AH}},$$

где f_{H^+}, f_A, f_{HA}—коэффициенты активности.

Так как скорость реакции пропорциональна концентрации AH^+, то имеем

$$v = K \frac{k_1}{k_2} a_{H^+} \frac{f_A}{f_{AH^+}} [A].$$

* Из работ последнего времени, подтверждающих правильность уравнения Бренстеда, см., например, [13].

Выражение содержит величины, характерные для среды и отражающие взаимодействие катализатора и среды. Величина

$$H_0 = -\lg a_{H^+} \frac{f_A}{f_{AH^+}}$$

названа Гамметтом функцией кислотности.

Мы не будем останавливаться на количественной теории кислотности-основности, так как она хорошо изложена в обстоятельной книге А. И. Шатенштейна [15] *.

Влияние структуры молекулы субстрата на скорость каталитических превращений изучено гораздо менее подробно.

По-видимому, совершенно ничтожные изменения в структуре молекулы могут резко изменить ее способность подвергаться кислотно-основному катализу. Скрабаль [16] исследовал реакцию омыления большого числа соединений. Он выяснил, в частности, что даже *цис* и *-транс-* формы (кротоновометиловый эфир) существенно отличаются в этом отношении; скорость омыления может даже служить критерием для суждения о том, с какой формой (*цис-* или *транс-*) имеют дело.

Скрабаль с сотрудниками исследовал гидролиз соединений, содержащих связь типа С—О—С, которые он обозначил термином «органооксиды», отнеся сюда эфиры простые и сложные, ангидриды и т. п.

В частности, был изучен гидролиз этилового, диизопропилового и винилового эфиров, различных ацеталей, триоксиметилена, паральдегида и других соединений [16].

Удалось найти связь между скоростью катализа и силой кислоты и основания, образующих молекулу субстрата.

Скорость основного катализа растет с усилением кислых свойств алкоголя, входящего в эфир; наоборот, кислоты омыляют эфир тем быстрее, чем более основной является алкогольная компонента. Так, третичные спирты дают эфиры, легче омыляемые кислотами, чем эфиры вторичных и первичных спиртов соответственно более выраженной основной природе первых. Наоборот, эфиры, у которых спирт имеет кислый характер, например эфиры фенолов, а также полисахариды легче гидролизуются основаниями.

За последние годы кинетика разрыва связи алкил—кислород изучалась Стимсоном и Ватсоном [17]; влияние заместителей и стерических препятствий при щелочном омылении 2—X, 2—6 диметилбензоата, где X = H, CH_3, Br, NO_2, NH_2 в водном диоксане исследовали Геринг, Рубин и Ньюмэй [18].

При исследовании гидролиза и алкоголиза нитритов Аллен [19] применил H_2O^{18} и показал, что в процессе гидролиза рвется связь O—NO; стадия, определяющая скорость, есть распад протонизированного эфира, причем бутилнитрит гидролизуется в 50 раз медленнее, чем пропилнитрит.

Не останавливаясь за недостатком места на многочисленных работах аналогичного типа, отметим различие, существующее в самом подходе к проблеме связи между свойствами и активностью, когда речь идет о катализаторе и о субстрате. При исследовании субстрата внимание направляется главным образом на структурные особенности молекулы, в то время как катализатор предпочитают характеризовать, указывая на зависимость каталитической активности от других свойств, в первую очередь, от способности диссоциировать.

Только Франкенбургер в своей монографии [20] отметил важность изучения структуры функциональных групп катализатора и тесную связь этих вопросов с химией энзимов.

---

* Мы, к сожалению, за недостатком места не можем коснуться ряда интересных работ (А. И. Шатенштейна, К. Б. Яцимирского и др.), посвященных кислотно-основным реакциям в жидком аммиаке, уксусном ангидриде и в других неводных растворителях.

По существу раздельное исследование катализатора и субстрата должно рассматриваться только как первый этап; по-видимому, особенно интересные перспективы открываются при изучении лабильных промежуточных состояний в комплексе катализатор—субстрат. Интересны случаи, когда группа, отдающая протон, и акцепторная группа находятся в одной молекуле катализатора.

В 1951 г. Свэн [21] повторил опыты Лоури по исследованию мутаротации глюкозы, применив пиридин как вещество, содержащее «нуклеофильную» группу, и фенол как «электрофильное» вещество.

Свэн и Броун использовали далее 2-гидроксипиридин, в котором обе группы содержались в одной молекуле. При этом было найдено, что это вещество гораздо более активно, чем смесь пиридина с фенолом. Важность определенного структурного типа катализатора подчеркивается тем фактом, что исследованный теми же авторами 3,4-гидроксипиридин оказался очень слабым катализатором.

Эти опыты авторы склонны рассматривать как подтверждение взглядов Лоури о тернарном механизме кислотно-основного катализа.

Несмотря на блестящие успехи теории протолитических реакций, та исключительная роль, которая приписывалась ее сторонниками иону водорода, часто вызывала возражения. Действительно, имеется большое число реакций типично каталитических по характеру, но вовсе не связанных с переносом протона. Было предложено несколько определений понятия «кислота» и «основание» (Льюис, Усанович, Яндер и др.); обзор см. у Шатенштейна [15]. Точка зрения Льюиса [22] получила в катализе довольно широкое распространение. Как известно, по Льюису, молекула основания должна иметь электронную пару, способную входить в электронный слой другой молекулы, дополняя его, а молекула кислоты должна быть способна присоединить такую электронную пару, включая ее в электронную оболочку одного из своих атомов. Все основания, по Бренстеду, являются в то же время основаниями и по Льюису, но круг кислотных катализаторов у Льюиса, естественно, гораздо шире. К ним относятся, в частности, такие вещества, как фтористый бор, хлористый алюминий, хлорное железо и т. п., катализирующие огромное число важнейших реакций органической химии (см. обзор в книге Людера и Цуффанти [23]). Так, например, при действии фтористого бора * на алкилфториды, фтористый бор, реагируя как кислота, присоединяет к себе ион фтора, образуя BF_4^- и ион карбония, активно участвующий в дальнейших реакциях изомеризации. В обширной области катализа в апротонных средах воззрения Льюиса могут быть весьма плодотворными.

Необходимо детальное исследование промежуточных комплексов катализатор — субстрат, которые в ряде органических реакций выделены и индивидуализированы (см., например, о комплексах с хлоридом алюминия у Томаса [25]).

Недавно Колеман, Ньюмэн и Гаррот изучили реакцию разложения бензазида на фенилизоцианат и азот в бензоле и нитробензоле. Катализаторами являлись кислоты Льюиса. Авторы [26] разделили катализаторы на три класса: к первому относятся хлориды железа, алюминия, галлия и бромид алюминия — скорость реакции с этими катализаторами определяется распадом комплекса катализатор—субстрат; ко второму классу принадлежат хлориды титана, олова, сурьмы, которые действуют, по-видимому, в димерной форме; к третьему классу относятся хлорид и бромид сурьмы. В случаях катализа веществами второго и третьего классов лимитирующей стадией является образование комплекса катализатор—субстрат. Различие между катализаторами двух последних классов чисто кинетическое.

* См. обзор свойств BF_3 в книге А. В. Топчиева, С. В. Завгородного и Л. М. Пушкина [24]

Попытку расширить концепцию Бренстеда в области кислотно-основного катализа сделали Бэкер и Ротштейн [20], содержащей описание большого числа реакций изомеризации, полимеризации, различных перегруппировок протолитического типа и т. д. Эти авторы пишут: «существенной функцией катализатора, если это кислота, является введение протона или положительного заряда в соответствующий центр субстрата, или, если это основание — отнятие протона или введение аниона в субстрат.

Образовавшийся таким образом заряженный комплекс находится в неустойчивом состоянии и либо реагирует с другой молекулой, либо распадается, давая продукты реакции и регенерируя катализатор».

Недостатком как теории Льюиса, так и представлений Бэкера и Ротштейна является значительный произвол, с которым сторонники этих теорий составляют электронные схемы реакций, не всегда заботясь об их физическом обосновании.

Ограничения, которые затрудняют работу в этом направлении, обусловлены прежде всего недостаточностью наших знаний в области молекулярной физики и сложностью проблемы мономолекулярных реакций. Эта проблема неизбежно возникает при изучении распада комплекса катализатор—субстрат. Она, очевидно, граничит с тем кругом вопросов, который известен в катализе под названием структурного соответствия, сыгравшим такую значительную роль в развитии теории мультиплета А. А. Баландина.

Все эти трудности составляют характерную картину современного состояния кислотно-основного катализа; некоторое «обезличивание» кислотно-основных катализаторов, которое чувствовалось в ранних исследованиях гомогенного катализа, постепенно сменяется анализом соотношений между субстратом и катализатором, которые связаны с высокой активностью и избирательностью действия. Развитие исследований в указанном направлении приводит к новому освещению природы действия биокатализаторов, высоко организованная и апериодическая структура которых составляет резкий контраст со структурой большинства катализаторов, ставших привычными для исследователей гомогенного и гетерогенного катализа.

КАТАЛИЗ ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ (ПРОСТЫЕ ИОНЫ)

Мы перейдем сейчас к рассмотрению тех случаев катализа в гомогенных системах, когда катализатором являются ионы металлов простые (обычно гидратированные) или комплексно-связанные с различными аддендами, причем аддендом может быть, вообще говоря, и молекула субстрата. Значение этого типа катализа делается ясным на основании следующих соображений.

Ионы металлов переходной группы способны проявлять каталитические свойства, действуя, по крайней мере, по трем различным механизмам: они могут быть инициаторами цепных реакций, могут непосредственно вовлекать субстрат в окислительно-восстановительные превращения и, наконец, что особенно интересно, они способны образовывать комплексы как с субстратом, так и с другими аддендами, в результате чего резко изменяется каталитическая активность, и энтропийный фактор приобретает особое значение.

Кроме того, катализ комплексными соединениями имеет совершенно исключительное значение в биохимии; по мере того как совершенствовались аналитические методы, исследование состава организмов открывало все новые и новые элементы, выполняющие жизненно важные функции в клетке. При этом относительное количественное содержание того или иного элемента отнюдь не являлось критерием для суждения о ценности этого элемента для организма. Поразительный пример в этом смысле представляет кобальт, очень малые концентрации которого достаточны для под-

держания процесса кроветворения на нормальном уровне: в то же время устранение этого элемента из пищи ведет к тяжелой анемии. Кобальт входит в состав витамина B_{12} — сложного комплексного соединения.

Таким образом и специфичность действия, и высокий уровень активности несомненно связаны в данном случае с комплексообразованием. Более детальные исследования показывают, что все переходные металлы, играющие какую-либо биохимическую роль, выполняют ее, находясь в состоянии комплексных соединений. К таким элементам следует причислить железо, медь, ванадий, цинк, кобальт, марганец, вероятно, также хром и др. Поэтому выяснение связи между природой и активностью у комплексных соединений представляет большой интерес.

С точки зрения гетерогенного катализа катализ ионами и комплексными соединениями заслуживает внимания, поскольку комплексный ион можно рассматривать как отдельный активный центр, у которого, в отличие от таких же центров твердых катализаторов, вполне ясна структура окружающей ион области и гораздо более определенны пространственные и энергетические условия.

Каталитическое действие ионов переходных металлов в различных реакциях окислительно-восстановительного типа, особенно в реакции разложения перекиси водорода, многократно изучалось и имеет обширную литературу. Крупным обобщением в этой области явилось истолкование природы действия ионов на основании радикально-цепной теории. Работы Габера, Вейсса, Баксендаля, Джорджа и др. (обзоры см. в статье Баксендаля [27]) доказали бесспорное значение радикально-цепного механизма для большего числа случаев катализа. Ионы металлов в таких реакциях являются инициаторами процесса, порождающими свободные радикалы. Так, например, для продолжения цепи в реакции окисления бензальдегида необходимо наличие радикалов C_6H_5CO: эти радикалы получаются при действии ионов Co^{3+} на бензальдегид, причем образуется ион Co^{2+} и ион H^+ [28]. Свободные радикалы возникают также при действии ионов кобальта на метиловый спирт, муравьиную кислоту и формальдегид [29].

Н. Н. Семенов в своей книге [30] анализирует случаи окисления органических веществ смесью перекиси водорода с солями двухвалентного железа. Процесс окисления начинается с того, что радикал $\dot{O}H$, имеющийся в этой смеси, отрывает атом водорода от окисляемой молекулы. Цепная реакция развивается при условии, что возникший таким путем радикал способен разорвать связь O—O в молекуле перекиси водорода и создать новый радикал $O\dot{H}$. Если же этого не происходит, то органические радикалы рекомбинируют друг с другом или с радикалом $\dot{O}H$. Способность окислительно-восстановительных систем, содержащих ионы переходных металлов, генерировать радикалы, используется в промышленности для ускорения процессов полимеризации и, поскольку роль радикалов здесь не вызывает сомнений, действие той или иной системы на ход полимеризации справедливо рассматривается как доказательство наличия в ней радикалов. С другой стороны, добавление к реагирующей смеси мономера должно тормозить реакцию, если мономер и реагирующие по цепному механизму вещества конкурируют за радикалы [27].

Следовательно, о механизме реакции можно судить по тому действию, которое оказывает «акцептор» свободных радикалов на кинетику процесса.

Типичным радикально-цепным процессом, катализируемым ионами металлов с переменной валентностью, является реакция разложения перекиси водорода. Баксендаль приводит следующую возможную схему каталитического действия иона железа в этом процессе:

$$Fe^{3+} + HO_2^- \rightarrow Fe^{2+} + HO_2;$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow HO\cdot + OH^- + Fe^{3+}; \quad HO\cdot + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O;$$

$$Fe^{2+} + HO_2\cdot \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^-; \quad HO_2 \rightleftarrows O_2^- + H^+;$$
$$Fe^{3+} + \bar{O}_2 \rightarrow Fe^{2+} + O_2.$$

Несколько иную схему предлагает Н. Н. Семенов (реакция продолжения цепи):

$$\cdot OH + H_2O_2 \rightarrow \cdot HO_2 + H_2O;$$
$$\cdot HO_2 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + \bar{O}_2;$$
$$\bar{O}_2 + H_2O_2 \rightarrow \bar{O}H + OH + O_2.$$

Аналогичным образом трактуется обычно и действие других ионов переходных металлов.

Ионы металлов в растворах сольватированы, и это обстоятельство играет важную роль в установлении равновесия между ионами и радикалами (см. Н. Н. Семенов [30]). Действительно, изменение свободной энергии реакции, определяющее величину константы равновесия, есть

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S.$$

Процесс взаимодействия иона трехвалентного железа с гидроксилом, при котором электрон переходит от гидроксила к иону железа, сопровождается уменьшением степени сольватации (так как уменьшаются заряды частиц), и разность энергий сольватации настолько велика, что процесс в целом оказывается эндотермическим.

Наоборот усиление сольватации, возрастание степени упорядоченности в расположении диполей может привести к столь значительному уменьшению энтропии, что величина ΔS будет определять свободную энергию процесса. Этот случай реализуется в реакции между ионом двухвалентного железа и молекулой перекиси водорода, при которой получается ион трехвалентного железа, гидроксил и радикал OH. Расчеты показывают, что в 0,1 N растворе перекиси водорода при pH = 7 в присутствии 10^{-6} *г-моль/л* ионов Fe^{3+} концентрация радикалов OH равна $8{,}5\cdot10^7$ радикалов/*см*^{3}, а концентрация радикалов HO_2 составляет 10^{10} радикалов/*см*^{3} [30].

Однако далеко не во всех случаях ионного катализа радикально-цепной механизм является единственно возможным. Каталитическое действие ряда анионов, например молибдат ионов, вольфрамат ионов, протекает через образование промежуточных продуктов, состав и кинетические свойства которых были детально изучены в работах Е. И. Шпитальского, Н. И. Кобозева, Г. А. Богданова, Бобтельского и др. (см. [31—34]). Катализ ионами хроматов и бихроматов изучался Ризенфельдом, Шпитальским и Кобозевым [35, 36]. Н. И. Кобозев предположил, что катализ идет через образование продукта присоединения двух молекул перекиси водорода к катализатору; далее следует рекомбинация двух атомов кислорода и выделение молекулы O_2. В связи с этим высокая оксидазная активность часто сочетается со слабо выраженной каталазной функцией и наоборот.

Наряду с образованием промежуточных продуктов типа пероксидов имеет место частичное восстановление шестивалентного хрома до трехвалентного. Ионы кобальта, марганца, никеля, молибдена и меди оказывают промотирующее действие при катализе хроматами [37]. Пероксидные соединения получаются также при катализе ванадатами, причем здесь они, по-видимому, являются звеньями окислительно-восстановительного процесса.

КАТАЛИЗ КОМПЛЕКСНЫМИ ИОНАМИ

При переходе от простого иона к иону комплексному механизм реакции, в которой ион функционирует в качестве катализатора, может существенно измениться. В нашей лаборатории [38] было показано, что бензол, как и метилметакрилат, является удобным средством для того, что

отличить каталитическую реакцию с цепным механизмом от реакции, протекающей через промежуточные продукты. В первом случае бензол и метилметакрилат сильно понижают скорость процесса разложения перекиси водорода. Опыты показали, что, в то время как это торможение отчетливо наблюдается при катализе ионами меди и железа, каталитическая активность комплексных ионов меди остается без всяких изменений. Наши опыты показали при этом наличие тормозящего действия в случае катализа хроматами и отсутствие такового при катализе молибдатами и вольфраматами (см. также у Баксендаля [27]).

Этот эффект, вероятно, связан с частичным восстановлением хроматов. Своеобразие действия комплексных соединений представляет большой интерес в связи с тем обстоятельством, что комплексообразование неомненно является одним из самых мощных средств для повышения уровня каталитической активности вещества.

В природе образование комплексов, содержащих железо, медь, ванадий, цинк и другие металлы, с последующей фиксацией этих комплексов на специфических протеинах привело к созданию структур, отличающихся высокой избирательностью и активностью; исследования Ченса (дискуссию о этому вопросу см. [39]) показали, что фермент каталаза, т. е. комплексное соединение железа, фиксированное на белке, действует по тому же типу, что и несравненно более простые комплексные соединения, способные разлагать перекись водорода, именно через промежуточные продукты. Вполне очевидно, что выяснение вопроса о зависимости каталитической активности комплекса от его химической природы и, особенно, от строения аддендов может пролить некоторый свет как на вопрос о причинах большой активности биокатализаторов, так и на проблему синтеза новых катализаторов с высоким уровнем активности избирательности.

Каталитическая активность комплексных соединений стала предметом детальных исследований сравнительно недавно. Исключение в этом отношении представляют только порфириновые комплексы, тесная связь которых с ферментами часто привлекала к ним внимание.

В монографии, посвященной химии челатов (или хелатов), Келвин и Бертелл [40] разделили каталитически активные челатные комплексы на три класса:

1) Подгруппа А. Соединения, действующие как переносчики кислорода; при этом валентность металла не изменяется.

Подгруппа В. Соединения, в которых металл изменяет валентности в процессе реакции, т. е. служит донором или акцептором электронов.

2) Соединения, в которых челатирующий агент — адденд по другой терминологии — подвергается химическому изменению в результате комплексообразования. Изменение может быть следствием окисления адденда и переходе электрона к иону металла или следствием реакции адденда с каким-либо другим веществом, с которым адденд реагирует более энергично, находясь в поле иона комплексообразователя. В некоторых случаях возможно изменение — перестройка — молекулы адденда при образовании комплекса и возникновение новой более устойчивой структуры.

3) Комплексы, в которых наличие адденда служит причиной уменьшения скорости реакции, катализируемой ионом металла.

Ко второй группе следовало бы отнести также и те случаи, в которых некоторая часть аддендов остается неизменной, но обусловливает повышенную активность комплекса по отношению к превращениям, происходящим с другой частью аддендов, входящих в координационную сферу иона. Если продукты этих превращений не способны удерживаться в координационной сфере, то комплекс может действовать как катализатор, а координационная сфера как реакционное пространство, в котором протекает каталитическая реакция. Эти случаи представляют особый интерес с точки зрения моделирования биокатализаторов.

К таким комплексам относятся прежде всего порфириновые соеди-

нения, входящие в качестве активных групп в состав ряда важнейш ферментов, в частности в состав каталазы, разлагающей перекись во рода. Эти же соединения мы встречаем и в гемоглобине, и в цитохрома и в хлорофилле. Создается впечатление, что в структуре порфиринов с четались все те особенности конфигурации и состава комплексной мол кулы, которые отвечают наибольшей активности.

Поразительной чертой в химическом характере порфиринов являет ях способность совершенно одинаково выполнять различные каталити ские функции, в зависимости от того, на каком протеине фиксиров порфириновый комплекс. Этот факт, ставший уже привычным для биох мика, но не имеющий себе четкой аналогии в неорганическом катали заслуживает пристального внимания. В сущности здесь, по-видимом намечается новый путь в проблеме создания синтетических катализат ров — поиски «универсальной» активной группы «настраиваемой» на или иную реакцию посредством фиксации на соответствующем носите К сожалению, в этой области сделано очень еще немногое...

Отклоняясь от порядка, предложенного Келвином и Мерреллом, р смотрим в первую очередь основные каталитические свойства метал порфириновых комплексов. Железопорфириновые соединения облада высокой активностью по отношению к реакции окисления ненасыщенн жирных кислот, причем их функция в этом случае заключается в акти ровании органических перекисей [39]. Образовавшиеся перекиси являют инициаторами цепных реакций. По аналогичному механизму окисляют стерины, например эргостерин. Однако холестерин устойчив к катали ческому действию порфиринов. Строение субстрата имеет большое зна ние при катализе порфиринами: было установлено, что в зависимос от числа и расположения двойных связей в ненасыщенных кислотах с рость окисления может меняться в сотни раз. В частности, сопряженн двойные связи окисляются труднее несопряженных.

Железопорфириновый комплекс — гемин — обладает отчетливо в раженной каталазной функцией. Это особенно интересно потому, что гем является феррипорфирином, т. е. содержит трехвалентное желе а известно, что способность катализировать распад перекиси водорода х рактерна для ионов двухвалентного железа. При этом во время реакц по-видимому, не происходит изменения валентности железа. При фик ции такого рода комплексов на белке, приводящей к образованию катала и соответствующей огромному подъему активности, сохраняется эта о бенность механизма катализа — валентность железа в каталазе не меня ся в процессе действия фермента. Зато характер связи железа с пирол ными ядрами протопорфирина (с азотом) может изменяться при появл ния в координационной сфере новых аддендов: так, присоединение кис рода к гемоглобину переводит парамагнитное железо в диамагнитное с стояние, в котором у железа уже нет неспаренных электронов.

Вообще склонность к реакциям присоединения составляет типичну черту ферри- и особенно ферропорфиринов. С точки зрения катали свободные места в координационной сфере есть зона, в которой молеку субстрата подвергаются сильной поляризации и несомненно некотор принудительной ориентации — оба фактора, конечно, играют ро в каталитическом действии комплекса.

В ряде работ мы пытались выяснить, существует ли какая-либо свя между строением и химической природой аддендов и каталитическ активностью комплекса. Наибольшее число экспериментов было сдела с комплексными соединениями меди, каталазная и оксидазная функц которых исследовались с кинетической и термодинамической сторон Аналогия с порфиринами ограничивалась тем, что в большинстве случа ион меди был окружен в комплексе четырьмя атомами азота, расположе ными в одной плоскости, причем мы стремились к тому, чтобы компле не разрушался во время реакции.

Нами были исследованы комплексы меди с аминами, диаминами, ами-
ами, аминокислотами, пептидами, некоторыми протеинами и т. п. [41,
2]. Удалось установить, что каталитической активности благоприятствует
аличие четырех атомов азота в координационной сфере, в то время как
недрение кислорода значительно снижает активность. Варьируя хими-
ескую природу адденда, можно чрезвычайно сильно изменять величину
ктивности: каталазная активность некоторых комплексов почти в мил-
лон раз превышает активность иона меди в одном растворе. Исследуя
ависимость активности от структуры адденда, мы относили активность
единице массы комплекса, пытаясь, таким образом, выделить те структуры,
которых наибольшая активность достигалась «с наименьшей затратой
ассы». Наиболее активными оказались комплексы с биуретом, аммиа-
ом, диметилтриметилендиамином, триметилендиамином, метиламином,
енее активными — комплексы с пиридином, пиколином и пиперидином.
лабую активность проявляют внутрикомплексные соединения с амино-
ислотами.

Наиболее важные закономерности, обнаруженные при изучении всех
тих катализаторов, сводятся к следующему.

1. Челатирование — закрепление молекулы адденда в координацион-
ой сфере двумя функциональными группами, вообще говоря, благо-
риятствует проявлению каталазной активности. Число звеньев в цикле,
бразованном ионом металла и «клешнеобразно» изогнутой молекулой
дденда имеет существенное значение: так, переход от этилендиамина
триметилендиамину соответствует резкому повышению эктивности. Не-
бходимо иметь в виду, что наряду со специфической активацией, вызывае-
ой введением определенных аддендов, всегда в той или иной степени ска-
ываются стерические препятствия; в результате конкуренции этих фак-
оров активность в гомологическом ряду первичных аминов $C_nH_{2n+1}NH_2$
роходит через максимум по мере роста молекулярного веса амина. Таким
бразом, удлинение цепи здесь является активирующим фактором.

2. Имеется определенный параллелизм между активностью и лабиль-
остью у изученных «медных моделей» каталазы. Устойчивые к действию
ерекиси водорода комплексы, например соединения с этаноламинами,
бладают сравнительно слабой активностью. Высокоактивные комплексы
биуретом аммиаком или диметилтриметилендиамином разлагаются при
вышении концентрации перекиси, выделяя перекись меди. Для измере-
ия их активности надо употреблять слабые растворы перекиси водорода
поддерживать в растворе избыточную концентрацию свободного амина.

3. Активны только соединения с координационным числом 4. Значи-
льное повышение концентрации свободного амина в растворе всегда
ижает активность. Это связано с образованием «закрытых» комплексов
координационным числом 6. Поэтому комплексные соединения кобальта,
я которых характерно это число, проявляют очень малую активность.
ри адсорбции на твердых адсорбентах активность этих комплексов не-
олько возрастает, по-видимому, вследствие деформации комплекса.

4. Энергия активации каталазной реакции катализируемой медными
мплексами, измеренная в нашей лаборатории А. П. Сычевым, оказалась
чти точно равной энергии активации термического разложения перекиси
дорода, т. е. около 18 000 *кал/моль* *. Аналогичные измерения, выпол-
нные по отношению к реакции окисления пирогаллола [46], показали, что
в оксидазном процессе катализ комплексными соединениями меди не
провождается заметным снижением энергии активации. Следовательно,
я катализа комплексами характерно скорее изменение энтропийного
ктора. Из этого можно заключить, что в процессе реакции имеет место
зникновение весьма «рыхлого» переходного комплекса с большой эн-
опией; отмеченный выше параллелизм между лабильностью и актив-

* В связи с этим укажем, что катализ этой реакции ионом Fe^{2+} соответствует энер-
активации 8460 *кал/моль* см. [43].

ностью хорошо согласуется с этими соображениями. Избыточная конце трация адденда и ориентирующее поле иона должны обеспечивать восст новление структуры катализатора—комплекса после окончания каталит ческого превращения.

Эти две особенности — значительное возрастание энтропии в перехо ном состоянии, т. е. «хаотизация» системы катализатор—субстрат и посл дующее восстановление структуры катализатора, возможно, составляю характерный признак каталитического действия комплексных соединени

Если, как это бывает при недостатке адденда, указанные условия н выполняются, то наряду с катализом идет и разложение самого катал затора.

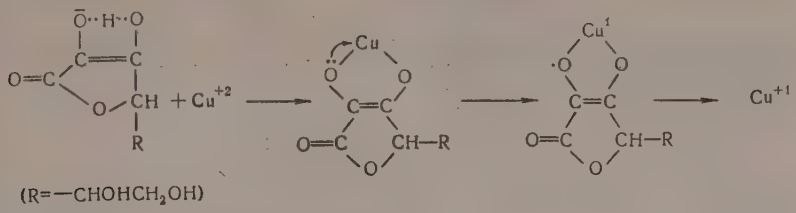
5. Механизм катализа комплексами в большинстве изученных случае по-видимому, связан с образованием промежуточных продуктов. Эти пр дукты могут содержать ионы, например, HO_2^-. Принятие цепной схем затрудняется тем обстоятельством, что каталазная активность комплекс не подавляется метилметакрилатом и бензолом, в то же время допущен взаимодействия иона HO_2^- с H_2O_2 внутри комплекса представляется при емлемым [44]. Недавно Эрдей и Инцеди показали, что в щелочной сред разложение H_2O_2 на стеклянной поверхности идет через образование ком плекса $H_2O_2 \cdot OOH$, который разлагается на стекле [45].

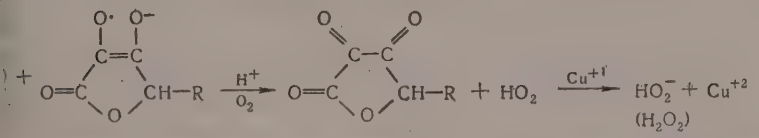
Оксидазная активность комплексных соединений исследовались на ре акциях окисления аскорбиновой кислоты и полифенолов.

В первой из этих реакций ион меди проявляет настолько большую ак тивность, что дальнейшая его активация кажется трудной. На самом деле из целого ряда исследованных нами комплексов только комплекс с гисти дином обнаружил активность бóльшую, чем свободный ион Cu^{2+} Р. Д. Корпусовой и мной [46] было показано, что комплексы меди с эта поламинами повышают скорость окисления полифенолов (пирогаллол флороглюцин) кислородом в большей степени, чем ион меди. Дальнейши исследования Р. Д. Корпусовой выяснили, что комплексы меди с пиридо ном обладают еще большей активностью и могут рассматриваться как про стейшие модели полифенолоксидазы.

Другие металлы — кобальт, серебро, цинк—дают комплексы, мене активные в указанных реакциях, хотя, насколько можно судить по не большому числу данных, порядок аддендов, отвечающий росту активности каталазном процессе для меди, кобальта, серебра и цинка, почти одинаков

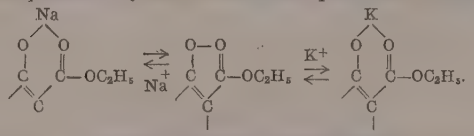
Вопрос о роли электронной структуры иона и поляризуемости адденд составил предмет подробного анализа в работах А. Гудо [47]. Статья А. Гудо, излагающая важные результаты, полученные этим автором, пу бликуется в данном номере Журнала физической химии. Кажется вполн разумным принять, что в зависимости от стерической «обстановки», в не посредственной близости от центрального иона, величины поля иона наличия неспаренных электронов и поляризуемости адденда, мы можем встретиться или с полным переносом электрона и изменением валентност иона, или только с эффектом фиксации молекулы без существенного на рушения ее структуры. Примером этого второго случая могут служит переносчики кислорода как естественные (гемоглобин), так и синтетиче ские — соединения кобальта с *бис*-салицилальдегидимином [40]. Боле тесное взаимодействие иона и адденда имеет место в тех многочисленны случаях катализа, когда вокруг иона нет постоянно закрепленных адден дов-активаторов, и все адденды одновременно являются и молекулам субстрата. Именно так происходит, например, окисление аскорбиново кислоты, катализированное ионами меди [40]. Ион меди образует чела с анионом аскорбиновой кислоты. После этого происходит смещени электронов к иону металла и распад челата, так как однозарядный ио меди имеет слабое сродство с кислородным донорам. Далее, и купро-ио и семихинонная форма аниона окисляются кислородом, причем получает ся двухвалентный ион, дигидроаскорбиновая кислота и перекись водорода





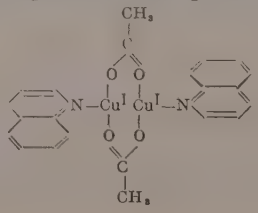
Сильное поляризующее действие иона проявляется при катализе ионами алюминия реакции декарбоксилирования щавелево-уксусной кислоты (обзор см. у Вестхеймера [47 в], а также в том влиянии, которое оказывает магний на реакцию разрыва пептидных связей ферментом карбоксипептидазой. По Суеллу [47], комплекс медь — пиридоксаль ускоряет гидролиз пептидов и дипептидов.

Противоположный случай, когда каталитическое действие металла (иона) не может быть связано с переменной заряда, описывают Келвин и Мертелл (данные Кронина [40]). Речь идет об алкилировании карбэтоксициклогексанона этилен бромидом — реакции, катализируемой основаниями, в которой этапом, определяющим скорость, является образование энола. Катализаторами служат ионы натрия или калия, образующие челат типа:



Диссоциация челата приводит к появлению энолят ионов, необходимых для реакции. Интересно, что степень диссоциации челата калия выше, чем натрия, в соответствии с чем эти ионы отличаются по величине активности. Ионы металлов вводятся в виде бутилатов, причем после образования челатов алкоголь может быть отогнан.

Остановимся на одном очень интересном случае катализа комплексами, в котором осуществляется реакция, давно уже ставшая излюбленной моделью для испытания ценности теорий гетерогенного катализа. Я имею в виду реакцию гидрирования. В 1938 г. Кэлвин [48] наблюдал, что растворы челатов, содержащих Cu^{2+}-ацетат и *бис*-салицилальдегидный комплекс, способны поглощать водород с одновременным восстановлением иона меди до одновалентной и до металлического состояния. Реакция носила автокаталитический характер, и роль катализатора выполняли соединения одновалентной меди. Однако удалось добиться такого течения реакции, при котором происходило восстановление добавленного в реакционную смесь другого субстрата, и общий ход процесса приобрел циклический характер. Реакция проводилась в хинолиновом растворе при 100°, и первым ее этапом было образование медно-хинолинового комплекса, которому Кэлвин приписал димерное строение:



Этот комплекс координационно связывает молекулу водорода; условно обозначим формулу соединения, где Q — хинолин, Cu — ацетат меди в виде $(Cu^IQ)_2H_2$.

Далее происходят реакции:

$$(Cu^IQ)_2H_2 + 2S \rightarrow (Cu^IQ)_2 + 2HS$$
$$(Cu^IQ)_2H_2 \rightarrow 2Cu + 2Q + 2HAc,$$

где S — молекула субстрата.

Гидрированию в гомогенной среде («на ионах») был подвергнут бензохинон.

В 1956 г. Кэлвин и Вилмерс [49] исследовали кинетику этого процесса и пришли к заключению, что куприацетат сам по себе не реагирует с водородом, но в присутствии купро-солей (ацетатов) получаются купроацетат и уксусная кислота. Порядок реакции по водороду первый, по купро-ионам — второй.

Аналогичные реакции протекают и с медными солями других органических кислот, а также с некоторыми основаниями Шиффа. Не касаясь дискуссии по поводу деталей кинетики этого процесса (см. [50]), укажем, что в работе Вилмерса и Бэрча [51] было найдено выражение для константы скорости гидрогенизации $k = 3{,}31 \cdot 10^3 \exp(-13700/T)$ (*моль/л*)$^{-2}$ сек.$^{-1}$.

При употреблении дейтерия скорость реакции снизилась. В интервале температур от 25 до 60° это снижение соответствует росту энергии активации приблизительно на 700 *кал/моль*. Вилмерс и Капауан исследовали также восстановление водородом солей серебра в пиридиновом растворе это реакция первого порядка и по серебру и по водороду. Константа скорости имеет вид

$$K = 10^{7,64} \exp(-12500/T\ (моль/л)^{-1}\ сек^{-1} \qquad [52]$$

Авторы полагают, что механизм реакции выражается схемой:

$$AgAc + H_2 \rightarrow AgH + HAc,$$
$$AgH + AgAc \rightarrow 2Ag + HAc,$$

причем скорость определяется первым этапом.

Реакция исследовалась также и в водном растворе; авторы считают присутствие пиридина облегчающим реакцию, но не необходимым. Определенных данных для суждения о стабильности комплексного иона, содержащего пиридин и ацетат серебра, не имеется. Предполагается, что в переходном комплексе ослабление связей внутри молекулы водорода обусловлено притяжением, с одной стороны, иона металла, а с другой,—ацетат-иона. В результате и получаются уксусная кислота и гидрид серебра. Авторы придают значение способности иона металла использовать незанятые орбиты для образования связи с водородом. Легкость, с которой восстанавливаются ионы меди, серебра (также ртути, см. [50]), объясняется тем, что они имеют глубоко лежащие *p*-орбиты, за счет которых и возникают связи с водородом. Поскольку эти орбиты используются в основном состоянии, активированный комплекс может получиться только при условии значительной потери в энергии сольватации.

В связи с этими данными интересны результаты, полученные недавно В. А. Тулуповым [53], который наблюдал медленное гидрирование при комнатной температуре бензола в неводной среде, содержащей соли железа, кобальта и никеля. Разработка этой новой ветви катализа только начинается, но несомненно, что здесь мы встретимся с совершенно иной оценкой роли геометрических факторов, чем в области гетерогенного катализа.

АДСОРБЦИОННАЯ АКТИВАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Повышение активности за счет комплексообразования не исчерпывает всех средств активации, действующих при синтезе биокатализаторов. Активация и увеличение избирательности достигаются, как правило

путем фиксации активной группы (например, металло-порфиринового комплекса) на белке. В свое время блестящие исследования Лангенбека [54] показали, что идя путем моделирования, можно раскрыть истинную структуру активной группы фермента. Имеются попытки применить тот же прием и при изучении роли носителя. Ряд работ Лаутша [55] с сотрудниками показал, что, фиксируя различные порфириновые соединения на полимерах, можно не только увеличить активность, но и получить изменение спектра поглощения, сходное с тем, которое наблюдается при фиксации порфиринов на белках. Исследовались также адсорбционные соединения комплексных ионов и красителей с различными высокомолекулярными веществами. Небольшого повышения оксидазной активности медногистидинового комплекса нам удалось добиться путем адсорбции комплекса на инсулине [41], однако в большинстве случаев адсорбция снижает активность. Сравнивая эффект адсорбционной активации у иона железа при адсорбции на различных углях с адсорбционной активацией гемина на тех же адсорбентах, мы могли констатировать, что ион активируется сильнее, чем комплекс [56]. Весьма интересно, что катализаторы, не содержащие металла, могут заметно активироваться при адсорбции. В нашей лаборатории было установлено, что красители, способные обратимо превращаться в лейкоформу, являются удобными объектами для исследования этих эффектов. Так, индиго-кармин ускоряет окисление растворов сероводорода и сильно активируется при адсорбции на целлюлозе [57]. В. В. Юшиной было показано, что метиленовая синь катализирует окисление кислородом пирогаллола, причем ее активность повышается при адсорбции на клейстеризованном крахмале и декстрине.

Те же эффекты наблюдались в опытах В. В. Юшиной и при окислении пирогаллола. Адсорбционная активация при этом специфична по отношению к субстрату: так, индиго-кармин, ускоряя окисление и сероводорода, и пирогаллола, активируется целлюлозой только по отношению к первой реакции. Адсорбционные комплексы подобного типа можно рассматривать в качестве простых моделей дегидраз-ферментов, катализирующих перенос водорода. Напомним, что еще старые опыты Бредига показали возможность активации при адсорбции органических катализаторов [58].

Дело ближайшего будущего — теоретический анализ этих проблем, которые, представляя выдающийся интерес и для гомогенного и для гетерогенного катализа, являются граничными в этих областях.

Московский институт
инженеров транспорта им. Сталина

Поступила
13.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

Acree a. Johnson. Amer. Chem. Journ. 37, 410, 1907; 38, 258, 1907.
Acree, Amer. Chem. Journ., 39, 513, 1908; 48, 352, 1912; 49, 345, 1913.
Senter, Proc. Chem. Soc., 24, 89, 1908; Journ. Chem. Soc., London, 91, 460, 1907.
H. Goldschmidt u. Mitarb. Liebigs Ann. Chem., 351, 108, 1907. Ранние работы см.: Ber., 29, 1369, 1896; 39, 108, 1906. См. также: Dawson. Journ. Chem. Soc. London, 103, 2135, 1913, 107, 1426, 1915. Обширный обзор см. W. Frankenburger, Katalytische umsetzungen, Leipzig, 1937.
J. Brönsted, Rec. trav. chim. Pay-Bas, 42, 718, 1923.
T. Lowry, Chem. a. Ind., 42, 43, 1923; Jour Chem. Soc., 123, 822, 1923.
Lowry, Journ. chem. Soc., 127, 1371, 1385, 2883, 1925; 1938, 1926; 2539, 255, 1927.
Reitz. Isotopenkatalyse in Lösung. Handbuch der Katalyse, B. 2, 272, 1946.
С. З. Рогинский. Теоретические основы изотопных методов. Изд-во АН СССР, 1956; А. И. Бродский. Химия изотопов, Изд-во АН СССР, 1952.
Н. Д. Соколов, ДАН, 58, 611, 1947.
Д. Г. Кнорре и Н. И. Эммануэль. Вопросы кинетики и реакционной способности, 1955, стр. 106.
A. Eastham, A. Blackall, E. Latremouille. Journ. Amer. Chem. Soc., 77, 2182, 1955.
Brönsted, Podersen Zs. phys. Chem., 108, 185, 1924.
I. Kwart a. L. Weisfeld. Journ. Amer. Chem. Soc., 78, 635, 1956.

14. L. Hammett, Journ. Amer. Chem. Soc., 50, 2666, 1928; Physical Organi Chemistry, 1940.
15. А. И. Шатенштейн, Теория кислот и оснований, Госхимиздат, 194
16. A. Skrabal, W. Stockmair u. H. Schreiner, Zs. phys. Che (A), 169, 177, 1934.
17. V. Stimson, E. Watson, Journ. Chem. Soc., 2848, 1954.
18. H. Goering, Th. Rubin, M. Newman, Journ. Amer. chem. Soc., 7 787, 1954.
19. A. Allen, Journ. Chem. Soc., 1968, 1954.
20. W. Frankenburger, Katalytische Umsetzungen, Leipzig, 1937, cth 1 см. также обзор: J. Baker a. E. Rothstein, Handbuch der Katalyse, B. 1. 45, 1940.
21. S. Swain, Record Chem. Progr., 12, 23, 1951, Advances in Catalysis, 6, 261, 195
22. Lewis, Valence a. the Structure of Atoms and Molecules, N. Y. 1923.
23. Людер и Цуффанти. Электронная теория кислот и оснований, ГТТ 1950.
24. А. В. Топчиев, С. В. Завгородний и Я. М. Паушкин, Фт ристый бор и его соединения как катализаторы в органической химии, Изд- АН СССР, 1956
25. Ч. Томас, Безводный хлористый алюминий в органической химии, ИИ. 1949, стр. 83.
26. R. Coleman, M. Newman, A. Garrott, Journ. Amer. Chem. Soc 76, 4534, 1954; 77, 45514, 1955.
27. J. Baxendale, Advances in Catalysis. 4, 1952 Barb, Baxendal Georg, Hargreavs, Trans. Farad. Soc., 47, 462, 591, 1951.
28. C. Bawn, Discuss. Farad. Soc., № 14, 181, 1953.
29. C. Bawn, A. White, Journ. Chem. Soc., 339, 344, 1951.
30. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакцио ной способности, Изд-во АН СССР, 1954.
31. Е. И. Шпитальский Zs. anorg. Chem , 53, 184, 1907.
32. Н. И. Кобозев и Э. Е. Гальбрайх, Журн. физ. химии, 14, 155 1940; Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 15, 882, 1941.
33. Г. А. Богданов, Журн. общ. химии, 17, 887, 1947; Журн. физ. химии, 2 1450; 1950; 25, 49, 1951.
34. M. Bobtelsky a. L. Bobtelsky. Chajkin C. R. 203, 1158, 19
35. Riesenfeld, Ber., 38, 3578, 1905.
36. Е. И. Шпитальский и Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 12 129, 1912.
37. W. Schumb, C. Satterfield, R. Wentworth, Hydrogen peroxid Reinhold Publ. Corp., 1955.
38. Л. А. Николаев, Химич. наука и промышленность, № 2, 1957.
39. Л. М. Михлин, Биологическое окисление, Изд-во АН СССР, 1956.
40. Martell a. Calvin Chemistry of the Metal .Chelate Compounds N. Y 1953.
41. Л. А. Николаев, Журн. физ. химии, 25, 1427, 1951; Вестн. Моск. ун-т № 1,71, 1947; № 6, 115, 1947; № 6, 83, 1948; Journ. de Chim Phys., 51, 752, 195 Журн. физ. химии, 27, 1592, 1953.
42. Л. А. Николаев, Химическая наука и промышленность, № 2, 1957.
43. T. Rigg. W. Taylor. J. Weiss, Journ. Chem. phys., 22, 575, 1954.
44. Л. А. Николаев, Журн. физ химии, 31, 1387, 1957.
45. L. Erdey, J. Inézedy, Acta chim. Acad., Sci. hung. 7, 93, 1955.
46. Р. Д. Корпусова, Л. А. Николаев, Журн. физ. химии, 30, 283 1956
47. A. Goudot C. R. 242, 1614, 2003; 243, 953.
см. также: F. Westheimer, Trans. Acad. Sei N. Y., 18, 15, 1955; Suel Journ. Amer. Chem. Soc., 67, 199, 1945.
48. M. Calvin. Trans. Farad. Soc., 34, 1181, 1938
49. M Calvin a. W. Wilmarth, Journ. Amer. Chem. Soc., 78, 1301, 195
50. Weller a. Mills, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 769, 1953; Advances in C talysis, 8, 163(обзор); см. также: о восст. солей серебра и ртути. J. Halper G. Korinek a. E. Peters. Research, 7, 1954; J. Halpern a. E. P tes, Journ. Chem. Phys., 23, 605, 1955.
51. W. Wilmarth a. M. Barsh. Journ. Amer. Chem. Soc., 78, 1305, 1956
52. W. Wilmarth a. Kapauan. Journ. Amer. Chem. Soc., 78, 1308, 1956.
53. В. А. Тулупов, Журн. физ. химии, 31, 519 1957
54. W. Langenbeck. Die organischen katalysatoren, Berlin 1935.
55. W. Lautsch u. Mitarb. Kolloid. Zeitschr. 138, 1954, Библиограф 47 названий
56. Л. А. Николаев, Журн. физ. химии, 28, 275, 1954
57. Л. А. Николаев Журн. физ. химии, 30, 2833, 1956
58. G. Bredig u. F. Gerstner, Bioch. Zs. 250, 414, 1932.

КИНЕТИКА ИНИЦИИРОВАННОЙ ПЕРЕКИСЬЮ БЕНЗОИЛА РЕАКЦИИ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА С ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫМ УГЛЕРОДОМ

В. А. Шушунов, Г. А. Разуваев, Б. Н. Морыганов и М. К. Сафонова

Кинетика разложения перекиси бензоила в четыреххлористом углероде изучена Боном и Меллишем [1]. Некоторые сведения по этому вопросу имеются в работах других авторов [2—4]. По исследованию кинетики разложения перекиси бензоила в спиртах до сих пор не опубликовано ни одной работы. В этом отношении следует, однако, отметить две статьи [3, 5], в которых отмечается, что разложение перекиси бензоила в спиртах протекает со значительно большей скоростью, чем в таких растворителях, как бензол, его галоидопроизводные, уксусная кислота и др.

Совсем не изучалась кинетика разложения перекиси бензоила в растворителях, состоящих из смеси четыреххлористого углерода с различными спиртами. Как было установлено совсем недавно [6], разложение перекиси в этом случае инициирует реакцию между четыреххлористым углеродом и спиртами.

Настоящая работа посвящена выяснению некоторых кинетических закономерностей разложения перекиси бензоила в смеси четыреххлористого углерода с изопропиловым спиртом и реакции между последними, инициированной перекисью.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Перекись бензоила очищалась осаждением метиловым спиртом из раствора в хлороформе с последующим фильтрованием и сушкой при комнатной температуре. Препарат содержал 98% перекиси.

Изопропиловый спирт сушили сначала окисью кальция, а затем металлическим натрием до образования заметного количества алкоголята, после чего разгоняли на колонке.

Четыреххлористый углерод сушился хлористым кальцием и очищался также разгонкой.

Методика эксперимента. В стеклянные ампулы емкостью около 20 *мл* вносилась жидкая смесь реагирующих веществ в количестве 15 *мл*, ампулы запаивались и помещались в термостат, температура которого поддерживалась с точностью ±0.1°. Через определенные отрезки времени ампулы вынимались, быстро охлаждались, и после вскрытия анализировалось их содержимое. Для этой цели жидкость выливалась в делительную воронку с водой, и смесь энергично встряхивалась. После разделения образовавшихся двух слоев производилось определение HCl — в водном слое и перекиси — в слое, состоящем из смеси органических веществ.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде чем проводить исследование разложения перекиси бензоила в смеси четыреххлористого углерода с изопропиловым спиртом, было выяснено влияние кислорода на скорость реакции и воспроизводимость результатов опытов. Оказалось, что предварительное удаление воздуха из ампул перед разложением перекиси бензоила не сопровождалось заметным изменением скорости реакции по сравнению с опытными данными, полученными без этих дополнительных операций. Поэтому в дальнейшем все опыты проводились без предварительного удаления воздуха из ампул с реакционной смесью.

Использованная в этой работе методика исследования позволяла получать результаты опытов с вполне удовлетворительной воспроизводимостью.

Реакция четыреххлористого углерода с изопропиловым спиртом при температуре до 100° протекает весьма медленно. Так, например, за 6 часов нагревания эквимолекулярной смеси четыреххлористого углерода и изопропилового спирта при 70° образовалось всего лишь $1{,}4 \cdot 10^{-3}$, а при 80° — $2{,}6 \cdot 10^{-3}$ моля HCl. Та же реакция в растворе, содержащем перекись бензоила порядка нескольких сотых моля на литр, протекает со скоростью, в 20—30 раз большей.

Ускорение реакции четыреххлористого углерода с изопропиловым спиртом, обусловленное присутствием перекиси бензоила, может быть объяснено цепным механизмом превращения, которое сводится к следующим основным стадиям.

Зарождение цепей

1. $(C_6H_5COO)_2 \rightarrow 2\,C_6H_5COO^{\cdot}$.
2. $(C_6H_5COO)_2 + CH_3CHOHCH_3 \rightarrow C_6H_5COOH + C_6H_5COO^{\cdot} + CH_3\dot{C}OHCH_3$.

Развитие цепей.

3. $C_6H_5COO^{\cdot} \rightarrow CO_2 + C_6H_5^{\cdot}$.
4. $CH_3CHOHCH_3 + C_6H_5COO^{\cdot}(C_6H_5^{\cdot}) \rightarrow C_6H_5COOH\,(C_6H_6) + CH_3\dot{C}OHCH_3$.
5. $CCl_4 + CH_3\dot{C}OHCH_3 \rightarrow CH_3COCH_3 + HCl + \dot{C}Cl_3$.
6. $(C_6H_5COO)_2 + CH_3\dot{C}OHCH_3 \rightarrow C_6H_5COOH + CH_3COCH_3 + C_6H_5CO$.
7. $CH_3CHOHCH_3 + \dot{C}Cl_3 \rightarrow CHCl_3 + CH_3\dot{C}OHCH_3$.

Обрыв цепей

8. $2\,CH_3\dot{C}OHCH_3 \rightarrow CH_3COCH_3 + CH_3CHOHCH_3$.
9. $2\,\dot{C}Cl_3 \rightarrow C_2Cl_6$.
10. $CH_3\dot{C}OHCH_3 + \dot{C}Cl_3 \rightarrow CH_3COCH_3 + CHCl_3$.
11. $CH_3\dot{C}OHCH_3 + C_6H_5COO^{\cdot}(C_6H_5^{\cdot}) \rightarrow C_6H_5COOH\,(C_6H_6) + CH_3COCH_3$.

В продуктах реакции были найдены: ацетон, хлористый водород, хлороформ, бензойная кислота, двуокись углерода, гексахлорэтан и в очень малых количествах изопропилбензоат и трихлортолуиловая кислота [7]. Относительное количество выделившейся двуокиси углерода увеличивается с падением начальной концентрации перекиси, а ацетон и хлористый водород в этой реакции образуются почти в эквивалентных количествах.

Отрыв атома водорода, находящегося в α-положении в спиртах, при его атаке свободными радикалами весьма убедительно доказан при помощи дейтерированных соединений [8].

Разложение перекиси бензоила в четыреххлористом углероде протекает во много раз медленнее, чем в изопропиловом спирте. Это различие в скорости реакции дает нам основание исключить из рассмотрения процессы, связанные с взаимодействием перекиси бензоила с четыреххлористым углеродом.

Предложенный в настоящей работе механизм процесса объясняет образование всех основных продуктов реакции.

Наличие значительного разнообразия конечных продуктов химического превращения указывает на сложный характер реакции и делает весьма затруднительным подробное исследование ее кинетики. Поэтому в настоящей работе мы изучили влияние только некоторых факторов на скорость образования хлористого водорода и на скорость разложения перекиси бензоила в смеси четыреххлористого углерода с изопропиловым спиртом.

Влияние состава растворителя на скорость реакции. Влияние количественного соотношения спирта и четыреххлористого углерода в исходной смеси на скорость образования хлористого водорода мы изучили для реакции, инициированной при 70° С перекисью бензоила, начальная концентрация которого равна $4{,}65 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*. Полученные при этом результаты опытов представлены на рис. 1. Кинетические кривые *1*, *2*, *3*, *4* и *5* рис. 1 получены для растворов, кон

центрация изопропилового спирта в которых была равной 20, 33, 50, 67 и 80 мол.% соответственно.

Как видно из рис. 1, скорость реакции зависит от количественного соотношения исходных веществ в реакционной смеси. Из рис. 2 видно, что эта зависимость является приблизительно линейной. На этом, а также на других рисунках через w_0 обозначена (для 1 моля смеси) начальная скорость реакции, определенная графическим путем по начальным участкам кинетических кривых и выраженная в *ммоль/час*.

Оказалось, что скорость разложения перекиси бензоила также зависит от количественного соотношения концентрации четыреххлористого углерода и изопропилового спирта. С ростом концентрации спирта в растворе

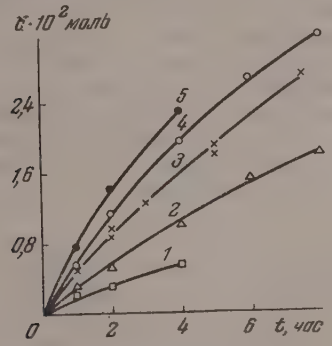


Рис. 1. Рост концентрации HCl со временем реакции в смеси различного состава

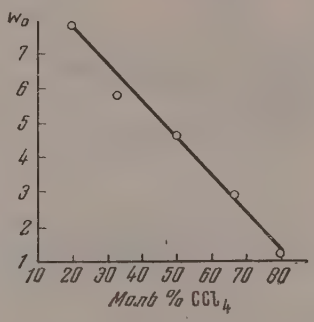


Рис. 2. Зависимость начальной скорости образования HCl от концентрации CCl_4 в растворе

Начальная скорость разложения перекиси изменяется также линейно, но значительно меньше, чем скорость образования хлористого водорода. Так, увеличение концентрации спирта в растворе от 20 до 80 мол.% обусловливает семикратное увеличение скорости образования HCl, в то время как скорость разложения перекиси возрастает всего лишь в полтора раза.

При высокой концентрации спирта в растворе (выше 90 мол. %) разложение перекиси бензоила протекает с самоускорением. Если же разложение перекиси происходит в чистом изопропиловом спирте, то реакция протекает без автокатализа, но с очень большой скоростью.

Обнаруженные здесь закономерности можно объяснить наличием двух параллельных цепных реакций — индуцированного разложения перекиси бензоила и взаимодействия четыреххлористого углерода с изопропиловым спиртом. При достаточно большой концентрации четыреххлористого углерода в растворе свободные спиртовые радикалы реагируют преимущественно с этим соединением, но не с перекисью бензоила, так как концентрация последней весьма мала по сравнению с концентрацией CCl_4. Образовавшиеся при этом радикалы $\dot{C}Cl_3$ по той же причине взаимодействуют главным образом со спиртом, что сопровождается возникновением новых радикалов, которые, в свою очередь, опять могут вступать в реакцию с CCl_4 или перекисью бензоила.

По-видимому, цепная реакция четыреххлористого углерода с изопропиловым спиртом требует очень низкой энергии активации, так как она не ингибируется кислородом. В отсутствие же CCl_4 разложение перекиси бензоила в спиртах сильно ингибируется кислородом [3, 5], реакция которого со свободными органическими радикалами имеет низкую энергию активации.

Если концентрация CCl_4 в растворе мала, то вероятность реакции спир-

товых радикалов с молекулами перекиси увеличивается, и скорость ее разложения становится сравнительно большой.

Мы установили, что разложение перекиси бензоила в чистом изопропиловом спирте идет весьма быстро, по сравнению с той же реакцией в смеси CCl_4 с изо-C_3H_7OH. Это объясняется большой скоростью индуцированного разложения перекиси.

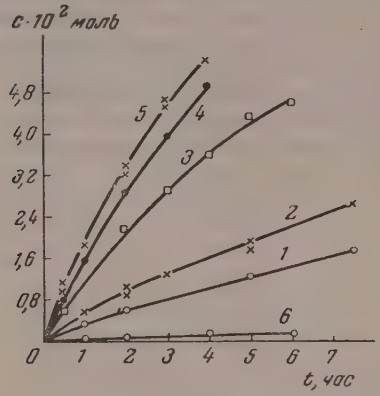


Рис. 3. Рост концентрации HCl со временем реакции при различной начальной концентрации перекиси

Влияние концентрации перекиси на скорость реакции. Влияние начальной концентрации перекиси бензоила на скорость образования хлористого водорода и на скорость разложения перекиси нами изучено в довольно широком интервале ее изменений. Результаты этих опытов представлены на рис. 3. Кривые *1*, *2*, *3*, *4* и *5* показывают количество образовавшегося HCl при начальных концентрациях перекиси $2{,}33\cdot10^{-3}$; $4{,}65\cdot10^{-3}$; $2{,}33\cdot10^{-2}$; $4{,}65\cdot10^{-2}$ и $7\cdot10^{-2}$ *моль/л*, соответственно для реакции, проведенной при 70° С с эквимолекулярной смесью изопропилового спирта с четыреххлористым углеродом. Для сравнения на том же рисунке приведена кривая *6*, снятая для реакции в тех же условиях проведения опытов, но в отсутствие перекиси.

Определив из кинетических кривых рис. 3 начальную скорость выделения HCl, по полученным данным мы построили кривую зависимости (рис. 4), которая показывает, что скорость этого процесса не является линейной функцией концентрации перекиси. Степень зависимости скорости

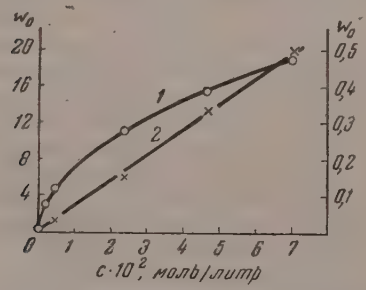


Рис. 4. Зависимость начальной скорости образования HCl w_0 и распада перекиси w_0' от концентрации последней

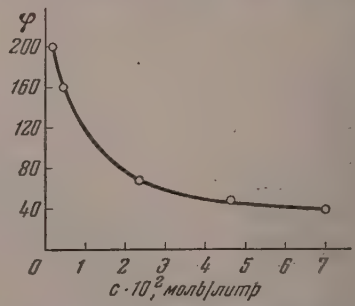


Рис. 5. Зависимость величины φ, характеризующей длину цепи по HCl, от концентрации перекиси

выделения HCl от начальной концентрации перекиси падает с ростом последней. На рис. 4 прямая *2* выражает зависимость начальной скорости разложения перекиси от ее исходной концентрации. Наблюдавшаяся здесь линейная зависимость указывает на первый порядок реакции в интервале изменения концентрации от $2{,}33\cdot10^{-3}$ до $7\cdot10^{-2}$ *моль/л*.

Пользуясь рис. 4, мы вычислили отношение начальной скорости w_0 образования хлористого водорода к начальной скорости w_0' разложения перекиси для растворов различной концентрации последней. Результаты вычислений представлены на рис. 5.

Если принять, что эффективность инициирования цепей в результате разложения перекиси бензоила не зависит от ее концентрации, то это отношение скоростей можно принять за меру средней длины цепи φ реакции четыреххлористого углерода с изопропиловым спиртом. Между величиной φ и начальной концентрацией перекиси бензоила c_0 существует зависимость:

$$\varphi \sqrt{c_0} = \text{const}. \qquad (1)$$

Справедливость этой формулы подтверждают результаты наших опытов, представленные на рис. 6.

Влияние температуры на скорость реакции. Скорость инициированной реакции четыреххлористого углерода с изопропиловым спиртом, так же как и скорость разложения перекиси бензои-

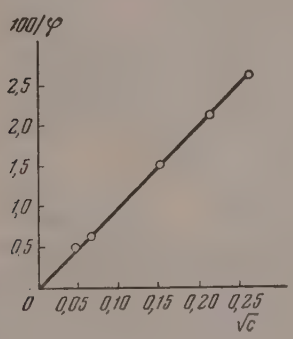


Рис. 6

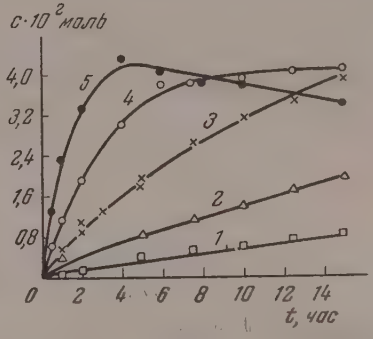


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость $1/\varphi$ от концентрации перекиси

Рис. 7. Рост концентрации HCl со временем реакции при различной температуре. *1*, *2*, *3*, *4* и *5* получены при 50, 60, 70, 80 и 90° соответственно

ла, в сильной степени зависит от температуры. На рис. 7 изображено несколько кинетических кривых, показывающих, как происходит накопление хлористого водорода со временем нагревания реакционной смеси при различной температуре. Кривые этого рисунка показывают, что с повышением температуры наблюдается сильный рост скорости выделения хлористого водорода. При сравнительно высоких температурах, например при 90°, кинетические кривые имеют максимум, наличие которого объясняется преобладанием скорости взаимодействия спирта с хлористым водородом над скоростью образования последнего. При более низкой температуре реакция HCl со спиртом протекает весьма медленно и поэтому может не учитываться.

Определив графически по начальным участкам кинетических кривых рис. 7 скорость образования хлористого водорода, мы построили график в координатах $\lg w_0$ и $1/T$. Как видно из рис. 8, экспериментальные точки лежат близко от проведенной через них прямой, из наклона которой мы вычислили энергию активации брутто-реакции образования HCl. Это значение оказалось равным 23,0 *ккал*.

Выше было уже отмечено, что разложение перекиси бензоила при 70° является реакцией первого порядка. Эта же закономерность наблюдается и при других температурах, что видно из рис. 9, на котором представлены результаты наших экспериментов. Из наклона прямых этого рисунка мы вычислили значение константы скорости разложения перекиси бензоила при различной температуре в эквимолекулярной смеси изопропилового спирта и четыреххлористого углерода.

Температурная зависимость константы скорости разложения перекиси бензоила представлена на рис. 8 (прямая *2*). Значение энергии актива-

ции E этой реакции, вычисленное нами из наклона прямой, проведенной через экспериментальные точки, равно 29,8 *ккал*, что весьма близко к ее значению, определенному в других работах [1, 4]. Особенно близко совпадает вычисленное нами значение энергии активации с ее значением, определенным для реакции, проведенной в присутствии α,α'-дифенил-β-пикрилгидразила, использованного в качестве ингибитора цепного разложения перекиси бензоила [1]. Исследование этой реакции в присутствии ингибитора показало, что природа растворителя совсем не влияет на энергию активации, а частотный фактор для различных растворителей изменяется всего лишь в несколько раз.

В цитированной выше работе не исследовалось разложение перекиси бензоила в спиртах, но изучалось в этилацетате, который

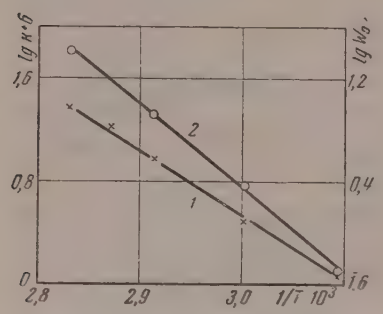


Рис. 8. Зависимость: *1* – начальной скорости образования хлористого водорода и *2* – константы скорости разложения перекиси бензоила от температуры. $c_0 = 4{,}65 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*

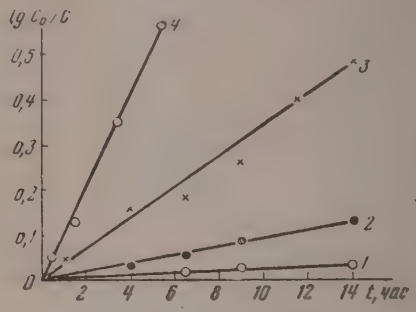


Рис. 9. Влияние температуры на скорость разложения перекиси бензоила. Прямые 1, 2, 3 и 4 получены при 50, 60, 70 и 80° соответственно $c_0 = 4{,}65 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*

по своему поведению в этой реакции довольно близок к спиртам. Частотный фактор, вычисленный для реакции в этилацетате в присутствии α,α'-дифенил-β-пикрилгидразила, лишь в 1,7 раза меньше частотного фактора, вычисленного нами для той же реакции, проведенной в эквимолекулярной смеси изопропилового спирта с четыреххлористым углеродом.

Все это дает основание считать, что при наших условиях проведения реакции скорость индуцированного разложения перекиси бензоила была весьма мала по сравнению со скоростью ее мономолекулярного распада. Также весьма малой должна быть скорость бимолекулярной реакции перекиси бензоила с изопропиловым спиртом.

Довольно большое (около 7 *ккал*) различие в значении энергии активации образования хлористого водорода и разложения перекиси может быть объяснено значительным уменьшением длины цепи реакции с повышением температуры.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что разложение перекиси бензоила в эквимолекулярной смеси четыреххлористого углерода с изопропиловым спиртом имеет первый порядок по отношению к перекиси в интервале изменения ее концентрации от $2{,}33 \cdot 10^{-3}$ до $7 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*.

2. Обнаружено, что скорость образования хлористого водорода в смеси четыреххлористого водорода с изопропиловым спиртом в присутствии перекиси бензоила линейно растет с концентрацией спирта в реакционной смеси.

3. Показано, что инициированное разложение перекиси бензоила при ее низкой концентрации в смеси изопропилового спирта с четыреххлористым углеродом не играет существенной роли.

4. Величина, характеризующая длину цепи реакции образования хлористого водорода, закономерно уменьшается с повышением концентрации перекиси бензоила.

Горьковский государственный университет
Институт химии

Поступила 23.IX.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. C. E. Bawn, S. F. Mellish, Trans. Farad. Soc., 347, 1216, 1951.
2. K. Nozaki, P. Bartlett, Journ. Amer. Chem. Soc., 68, 1686, 1946.
3. B. Barnett, W. Vaughan, Journ. Phys. Colloid. Chem., 51, 942, 1947.
4. Х. С. Багдасарьян, Р. И. Милютинская, Журн. физ. химии, 27, 420, 1953.
5. P. Bartlett, K. Nozaki, Journ. Amer. Chem. Soc., 69, 2299, 1947.
6. Г. А. Разуваев, Б. Н. Морыганов, А. С. Волкова, Журн. общ. химии, 25, 459, 1955.
7. Б. Н. Морыганов, Журн. общ. химии, 25, 293,1955.
8. M. S. Kharasch, J. L. Rowe, W. H. Urry, Journ. Org. Chem., 16, 905, 1951.

THE KINETICS OF BENZOYL PEROXIDE DECOMPOSITION IN CARBON TETRACHLORIDE-ISPROPANOL MIXTURES

V. A. Shushunov, G. A. Razuvaev, B. N. Moryganov, M. K. Safonova

(*Gorky*)

Summary

The decomposition of benzoyl peroxide in equimolar carbon tetrachloride-propanol mixtures has been shown to be of the first order with respect to the peroxide for concentrations of the latter ranging from 2.33×10^{-3} to 7×10^{-2} *mole/l*. The rate of hydrogen chloride formation in such mixtures was found to increase linearly with the alcohol concentration. It was shown that at low concentrations of benzoyl peroxide in the isopropanal-carbon tetrachloride mixtures initiation of its decomposition plays no significant part. The quantity characterizing the length of the reaction chain for hydrogen chloride formation decreases uniformly with increasing benzoyl peroxide concentration.

К ВОПРОСУ О РАЗМЫВАНИИ АДСОРБЦИОННОЙ ВОЛНЫ

II. ВЛИЯНИЕ СТЕНКИ И ГРАНУЛЯЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ

Я. В. Шевелев

Стеночный эффект. У боковой стенки адсорбера плотность упаковки гранул адсорбента отличается от плотности глубинных частей засыпки [1, 2]. В связи с этим скорости распространения адсорбционной волны вдали от стенки («на бесконечности») и вблизи стенки разные:

$$u = u_{\text{ср}}(1+\alpha),\ \alpha_{\text{ср}} = 0,\ \alpha_{\infty} < 0,\ \alpha_{\text{гран}} > 0. \tag{1}$$

Забежавшие вперед пристеночные участки фронта адсорбционной волны обмениваются адсорбированными частицами с глубинными участками. За счет поперечного перемешивания (его можно охарактеризовать коэффициентом диффузии $D_{\perp}$) происходит, следовательно, осреднение концентрации по сечению адсорбера, и адсорбционная волна уширяется по всему фронту.

Для того чтобы выяснить влияние стенки, запишем уравнение адсорбционной волны, т. е. волны концентраций примеси в адсорбере $a(\mathbf{r}, X, t)$, отвлекаясь от прочих факторов, приводящих к ее размытию:

$$\frac{\partial a}{\partial t} + u_{\text{ср}}[1+\alpha(\mathbf{r})]\frac{\partial a}{\partial X} = D_{\perp}\Delta_{\mathbf{r}} a,\quad \left.\frac{\partial a}{\partial y}\right|_{y=0} = 0,\quad a|_{X=0} = 0,$$

$$a|_{t=0} = \delta(X)F(\mathbf{r}). \tag{2}$$

Здесь $\mathbf{r}$ — радиус-вектор в плоскости поперечного сечения адсорбера, $\Delta_{\mathbf{r}}$ — «плоский» лапласиан, y — расстояние до стенки.

Произведя преобразование Лапласа по переменным t (время) и X (координата), обозначив

$$\int_0^{\infty} e^{-st} a\, dt = a^*,\quad \int_0^{\infty} e^{-pX} a^*\, dX = \tilde{a}^*,$$

получим

$$\tilde{a}^*[s + u_{\text{ср}}(1+\alpha)p] = D_{\perp}\Delta_{\mathbf{r}}\tilde{a}^* + F,\quad \left.\frac{\partial \tilde{a}^*}{\partial y}\right|_{y=0} = 0. \tag{3}$$

Нам предстоит вычислить ширину волны вдали от входа в адсорбер. Чтобы найти решение (2) при больших X, определим полюс функции $\tilde{a}$ с минимальной действительной частью $p = p_0$. При этом F, как величину, ограниченную при $p \to p_0$, можно отбросить:

$$\left[\Delta_{\mathbf{r}} - \frac{s + u_{\text{ср}}(1+\alpha)p_0}{D_{\perp}}\right]\tilde{a}^* = 0,\quad \left.\frac{\partial \tilde{a}^*}{\partial y}\right|_{y=0} = 0. \tag{4}$$

Поскольку α — малая величина, при отыскании p_0 можно воспользоваться методом разложения по малому параметру, т. е. положить

$$s + u_{\text{ср}} p_0 = -s\mu = -s \sum_{k=0}^{\infty} \mu_k, \ \mu_k \sim \alpha^{k+1}, \tag{5}$$

$$\widetilde{a}^* = \sum_{k=0}^{\infty} \psi_k, \ \left.\frac{\partial \psi_k}{\partial y}\right|_{y=0} = 0, \ \psi_k / \psi_0 \sim \alpha^k.$$

Подставляя эти разложения в (4), получим:

$$[\gamma \Delta \psi_0] + [\gamma \Delta \psi_1 + (\alpha + \mu_0) \psi_0] + \sum_{m=0}^{\infty} [\gamma \Delta \psi_{m+2} + (\alpha + \mu_0) \psi_{m+1} + \\ + \sum_{k=0}^{m} (\alpha \mu_k + \mu_{k+1}) \psi_{m-k}] = 0, \ \gamma = D_{\perp} / s. \tag{6}$$

В квадратных скобках сгруппированы члены одного порядка малости; приравнивая их нулю, получим систему уравнений

$$\Delta \psi_0 = 0; \ \gamma \Delta \psi_1 + (\alpha + \mu_0) \psi_0 = 0; \ \gamma \Delta \psi_2 + (\alpha + \mu_0) \psi_1 + (\alpha \mu_0 + \mu_1) \psi_0 = 0; \ldots \tag{7}$$

Первое из них дает $\psi_0 = \text{const}$. Чтобы найти μ_k, заметим, что, в силу граничных условий для ψ_k (5), среднее значение от $\Delta \psi_k$ равно нулю. Тогда из второго и третьего уравнений (7) учитывая, что согласно (1) $\alpha_{\text{ср}} = 0$, получаем

$$\mu_0 = 0, \ \frac{\gamma \Delta \psi_1}{\psi_1} + \alpha = 0, \ (\alpha \psi_1)_{\text{ср}} + \mu_1 \psi_0 = 0. \tag{8}$$

Обозначив $\gamma \psi_1 / \psi_0 = v$, можно (8) записать в следующей форме

$$\Delta v + \alpha = 0, \ \gamma \mu_1 = -(\alpha v)_{\text{ср}} = (v \Delta v)_{\text{ср}} = -(\nabla v)^2_{\text{ср}}, \ \mu_0 + \mu_1 = -\frac{s}{D_{\perp}} (\nabla v)^2_{\text{ср}}. \tag{9}$$

Обозначим площадь поперечного сечения адсорбера через ω, периметр через Π. Тогда из (1)

$$\frac{\Pi}{\omega} \int_0^{\infty} (\alpha - \alpha_{\infty}) \, dy = (\alpha - \alpha_{\infty})_{\text{ср}} = -\alpha_{\infty}. \tag{10}$$

Влияние стенки распространяется на глубину в несколько диаметров канал d. Следовательно,

$$\int_0^{\infty} (\alpha - \alpha_{\infty}) \, dy = \varphi d, \ \varphi = \text{const} \tag{11}$$

и на расстоянии в несколько d от стенки

$$\Delta v = -\alpha_{\infty} = \frac{\Pi d}{\omega} \varphi. \tag{12}$$

Будем считать, что равенство (12) справедливо вплоть до стенки, у которой при этом вместо $\partial v / \partial y = 0$ будет иметь место условие

$$\left.\frac{\partial v}{\partial y}\right|_{y=0} = \text{const} = \left(\frac{\Pi d}{\omega} \varphi\right) \frac{\omega}{\Pi} = \varphi d. \tag{13}$$

Такая подмена скажется на $(\nabla v)^2_{\text{ср}}$ несущественно, ибо в пристеночном слое $(\nabla v)^2$ уменьшится до нуля. Из (12) и (13), очевидно, следует

$$(\nabla v)^2_{\text{ср}} = A \varphi^2 d^2, \ A < 1. \tag{14}$$

Коэффициент формы A для круглого сечения $^1/_2$, для узкого прямоугольника $^1/_3$. Из (5), (9) и (14) получаем

$$\mu = -s\frac{A\varphi^2 d^2}{D_\perp} + \ldots, \quad p_0 = -\frac{s}{u_{\text{ср}}}(1+\mu) = -\frac{s}{u_{\text{ср}}}\left(1 - s\frac{A\varphi^2 d^2}{D_\perp} + \ldots\right). \quad (15)$$

Таким образом, вдали от входа в адсорбер

$$a^* \sim \exp(p_0 X) = \exp\left[-\frac{sX}{u_{\text{ср}}}\left(1 - s\frac{A\varphi^2 d^2}{D_\perp} + \ldots\right)\right], \quad (16)$$

$$t_{\text{ср}} = -\frac{d\ln a^*}{ds}\Big|_{s=0} = \frac{X}{u_{\text{ср}}}, \quad (t - t_{\text{ср}})^2_{\text{ср}} = \frac{d^2(a^* \exp[t_{\text{ср}}s])}{a^* ds^2}\Big|_{s=0} = 2t_{\text{ср}}\frac{A\varphi^2 d^2}{D_\perp}.$$

Сопоставляя (16) с определениями характеристик динамического размытия адсорбционной волны τ, x и h [3], находим

$$\tau_{\text{стен}} = \frac{A\varphi^2 d^2}{D_\perp}, \quad x_{\text{стен}} = \frac{A\varphi^2 u d^2}{D_\perp}, \quad h_{\text{стен}} = \frac{A\varphi^2 u d}{D_\perp}. \quad (17)$$

Коэффициент диффузии $D_\perp$, связанный с наличием перпендикулярных составляющих поля скоростей в потоке между гранулами, пропорционален скорости потока w и диаметру гранул d. Для неадсорбирующихся частиц

$$D_\perp = k_\perp w d. \quad (18)$$

Адсорбирующаяся частица находится в потоке малую долю времени $1/\Gamma$ (Γ — коэффициент равновесного распределения между засыпкой и жидкостью), и лишь в течение этого времени переносится потоком вдоль адсорбера и диффундирует. Поэтому коэффициент диффузии для нее уменьшается и притом в такой же пропорции, как скорость переноса. Следовательно, для адсорбирующейся примеси

$$D_\perp = k_\perp u d. \quad (19)$$

Из (17) и (19)

$$h_{\text{стен}} = \frac{A\varphi^2}{k_\perp}.$$

Таким образом, для стеночного, как и для грануляционного, эффекта [3,4] h не зависит от скорости, т. е. от числа Пекле.

Сравнение стеночного и грануляционного эффектов. Размытие адсорбционной волны, связанное с продольным перемешиванием, характеризуется формулой [3]

$$h_{\text{гран}} = k_\parallel.$$

Имеются основания считать, что продольное перемешивание идет не более интенсивно, чем поперечное, т. е. $k_\parallel \leqslant k_\perp$. Действительно, $D_\parallel$ отлично от нуля только за счет нерегулярностей или несимметрии в расположении гранул, тогда как $D_\perp$ не равно нулю и для строго упорядоченной засыпки из шариков. Кроме того, поперечная диффузия действует на продольную в сторону ее уменьшения.

Коэффициент поперечной диффузии измеряли Баум [5] и другие авторы [6,7]. Если результаты измерений пересчитать на обобщенный диаметр, получим $k_\perp = 0{,}15$. Таким образом,

$$h_{\text{гран}} \leqslant k_\perp \approx 0{,}15.$$

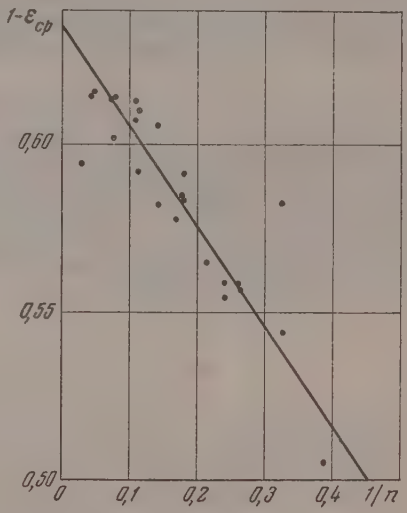
Чтобы оценить стеночный эффект, необходимо знать константу φ. Ее можно связать с величиной

$$\eta = \int_0^\infty (\varepsilon - \varepsilon_\infty)\frac{dy}{d}, \quad (20)$$

где ε — пористость, т. е. доля объема, приходящаяся на пустоты между гранулами. Действительно, согласно Карману [8]

$$w \sim \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2}, \tag{21}$$

Эта формула экспериментально подтверждена Сюлливаном и Гертелем [9]. Она годится при небольших числах Рейнольдса, но именно эта область нас и интересует, ибо для большинства жидкостей $\mathrm{Pe}/\mathrm{Re} = \mathrm{Pr}$ порядка единицы или больше, а стеночный эффект можно обнаружить лишь при $\mathrm{Pe} \sim 1$.



Поскольку $\Gamma \sim (1-\varepsilon)$ и $u = w/\Gamma$, из (21) следует

$$u \sim \left(\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}\right)^3,$$

$$\alpha - \alpha_\infty \approx \frac{u - u_\infty}{u_\infty} \approx \frac{3(\varepsilon - \varepsilon_\infty)}{\varepsilon_\infty (1-\varepsilon_\infty)}, \tag{22}$$

Из (11), (20) и (22) следует, что

$$\varphi \approx \frac{3\eta}{\varepsilon_\infty (1-\varepsilon_\infty)}.$$

Коэффициент η можно найти, если известно, как меняется средняя плотность засыпки при изменении размера контейнера. Действительно,

$$\varepsilon_{\text{ср}} - \varepsilon_\infty = (\varepsilon - \varepsilon_\infty)_{\text{ср}} = \frac{\Pi}{\omega}\int_0^{\tau} (\varepsilon - \varepsilon_\infty)\, dy = \frac{\Pi d}{\omega}\eta,$$

$$(1-\varepsilon)_{\text{ср}} = (1-\varepsilon)_\infty - \frac{\Pi d}{\omega}\eta.$$

Измерения плотности засыпки из шариков в зависимости от размеров цилиндрического контейнера проведены Н. М. Жаворонковым и другими [2]. Если обозначить через n отношение диаметра контейнера к диаметру шариков, то

$$\frac{\Pi d}{\omega} = \frac{\Pi D}{\Pi D^2/4}\,\frac{2}{3}\,\frac{D}{n} = \frac{8/3}{n},$$

$$(1-\varepsilon)_{\text{ср}} = (1-\varepsilon)_\infty - \frac{(8/3)\eta}{n}.$$

Все результаты измерений [2], исключая дробь, для которой получается большой разброс, представлены на рисунке в координатах $(1-\varepsilon)_{\text{ср}} \div 1/n$. Точки (кроме двух) хорошо ложатся на прямую *

$$(1-\varepsilon)_{\text{ср}} \approx 0{,}635 - 0{,}3/n. \tag{23}$$

* Авторы [2] сравнивали свои данные с неверной формулой

$$\varepsilon_{\text{ср}} - \varepsilon_\infty = (1-\varepsilon_\infty)\left[1 - \left(\frac{n-1}{n}\right)^2\right] - \Delta\left[1 - \left(\frac{n-2}{n}\right)^2\right].$$

По смыслу ее вывода [1] второй член формулы дает поправку к первому. В действительности же разность значительно меньше первого члена, ибо $1 - \varepsilon_\infty \approx 2\Delta$. Плюсом экспериментального подтверждения формулы («точки ложатся на прямую») издает особый выбор координат: кривая, получаемая при замене $\varepsilon_{\text{ср}}$ константой, близка в этих координатах к прямой.

Таким образом $\varepsilon_\infty \approx 0{,}365$, $\eta \approx 0{,}11$, $\varphi \approx 1{,}45$, $h_{\text{стен}} \approx 7$.

Полученное значение $h_{\text{стен}}$ является, конечно, грубой оценкой, так как расчет основан на замене реального пристеночного слоя эквивалентной средой с непрерывно меняющимися свойствами. Кроме того, $h_{\text{стен}}$ должно существенно измениться при отклонении формы частиц от сферической, а также в случае засыпки из частиц разных размеров. Однако во всяком случае проведенный расчет показывает, что $h_{\text{стен}} \gg h_{\text{гран}}$, и грануляционный эффект всегда заслоняется стеночным, если последний успел проявиться (здесь не рассматривается отношение длины к диаметру адсорбера, начиная с которого справедлив сделанный расчет) *.

ВЫВОДЫ

1. Связанная с рыхлостью пристеночного слоя неоднородность поля скоростей переноса примеси u приводит к расширению адсорбционной волны. Это расширение зависит (в достаточно длинном адсорбере) только от размеров гранул, их формы и плотности упаковки, и не зависит от диаметра адсорбера и скорости потока.

2. Сформировавшийся стеночный эффект всегда значительно превосходит грануляционный.

Поступила
20.X.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Verman, S. Bauerjee, R. Brown, P. Hawskley, Nature, **157**, 584 585, 1946.
2. Н. М. Жаворонков, М. Э. Аэров, Н. Н. Умник, Журн. физ. химии, **23**, 342, 1949.
3. Я. В. Шевелев, Журн. физ. химии, **31**, 960, 1957.
4. Л. В. Радушкевич, ДАН, **57**, 471, 1947.
5. В. А. Баум, Известия АН СССР, ОТН, № 9, 1317, 1953.
6. В. Г. Бахуров, Г. К. Боресков, Журн. прикл. химии, **20**, 721, 1947.
7. R. A. Bernard, R. H. Wilhelm, Chem., Eng. Progr. **46**, 233 1950.
8. P. C. Karman, Trans. Tust. Chem. Eng., **15**, 150, 1937; **16**, 168, 1938.
9. R. Sullivan, K. Hertel, Journ. Appl. Phys., **11**, 764, 1940.

ON THE DIFFUSENESS OF THE ADSORPTION WAVE

II WALL AND GRANULATION EFFECTS

Ya. V. Shevelov

(*Moscow*)

Summary

The non-homogeneity of the field of transport rates associated with the looseness of the by-wall layer causes a spreading of the adsorption wave. The calculation is given of the corresponding dynamic constant h_{wall} for a sufficiently long layer considering the by-wall layer to be a medium with gradually changing properties. The expression

$$h_{\text{wall}} = \frac{A\varphi^2}{k_\perp}$$

---

* После окончания этой работы появилась статья Р. В. Джагацпаняна и Н. Н. Туницкого (ДАН, **105**, 1282, 1955). Авторы измерили постоянную слагающую в h и получили $\Delta X^2_{\text{ср}} / RX = 24 \div 31{,}5$. Пересчитывая на эквивалентный диаметр $d = {}^4/_3 R$, получим $h = 9 \div 11$. К сожалению, в статье не указаны условия опыта: форма гранул и плотность их упаковки. Авторы относят постоянную слагающую на счет грануляционного эффекта, который, как показано выше, может дать лишь на $1 \div 2$ порядка меньшее значение. Таким образом, в действительности в работе экспериментально выявлен стеночный эффект.

has been obtained, where A is the coefficient for the shape of the adsorber (for a circular cross section $A = 1/2$, for a narrow rectangular $A = 1/3$), $k_\perp$ is a constant in the formula for the coefficien of transverse diffusion $D_1 = k_1 U d$ (where V is the rate of admixture transport, d the generalized diameter of the adsorbent granules), $\varphi = \int_0^\infty \frac{U - U_\infty}{U_m} \frac{dy}{d}$ is a factor connected with the looseness of the by-wall layer (y is the distance from the wall, U_∞ the transport rate remote from the wall, U_m the average rate). Sullivan and Hertel's experiments provide the means for calculating $U \sim \left(\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}\right)^3$, where ε is the porosity of the filler. It follows that $\varphi = \frac{3\eta}{\varepsilon_\infty \; 1-\varepsilon_\infty}$, $\eta = \int_0^\infty (\varepsilon - \varepsilon_\infty) \frac{dy}{d}$. Zhavoronkov et al. determined the dependence of the packing density of spheres on the dimensions of a cylindrical container. An analysis of their results gives $\varepsilon_\infty = 0.365$; $\eta = 0.11$; whence $\varphi = 1.45$ and with $k_\perp = 0.15$, $h_{\text{wall}} \sim 7$. To estimate the granulation effect it may be assumed that $h_{\text{gran}} = k_{||} \sim k_\perp$. According to the data of Baum at al. $k_\perp = 0.15$, the wall effect thus being considerably greater than the granular one. Recent measurements of Dzhagatsionyan and Tunitskiĭ show that the constant term in h may attain a value of 10. This means that the granulation effect in reality cannot be observed on the background of the wall effect.

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

В. И. Веденеев, Г. Н. Герасимов и А. П. Пурмаль

Исследование процесса фотохимического разложения H_2O_2 относится к числу вопросов, привлекающих постоянное внимание физико-химиков. В этом отношении реакция фотораспада H_2O_2 по праву может быть поставлена в один ряд с реакцией окисления водорода. Практическая важность обоих процессов, загадочные кинетические закономерности, сложность механизма при кажущейся простоте систем вызывают повышенный интерес к этим реакциям.

Количественное исследование процесса фотохимического разложения H_2O_2 в газовой фазе было проведено Фолменом [1]. В этой работе были установлены следующие факты: 1) квантовый выход равен $1{,}7 \pm 0{,}4$; 2) квантовый выход не зависит от давления H_2O_2; 3) квантовый выход не зависит от интенсивности света; 4) скорость реакции не зависит от температуры; 5) продуктами разложения являются только H_2O и O_2.

Фолмен предлагает на основании полученных экспериментальных данных весьма достоверный механизм реакции:

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH; \quad (1)$$

$$OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2; \quad (2)$$

$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2. \quad (3)$$

Многочисленные исследования посвящены изучению фотохимического разложения перекиси водорода в водных растворах.

Представляет интерес сопоставить основные экспериментальные данные о процессах фотораспада H_2O_2 в конденсированной и в газовой фазах. Для реакции в водных растворах установлено:

1) Реакция имеет цепной характер [2, 3]; величина квантового выхода колеблется в зависимости от условий от 1 до 500 [2, 4], а по некоторым данным даже величина 2000 является лишь нижним пределом длины цепи [3, 5].

2) Квантовый выход зависит от концентрации перекиси водорода [2, 6], причем зависимость эта имеет выраженный максимум в области низких концентраций.

3) Квантовый выход зависит от интенсивности света [2, 7—9].

4) Реакция имеет заметный температурный коэффициент [2].

5) Продуктами реакции являются только H_2O и O_2 [10].

Механизм реакций возникновения и регенерации свободных радикалов был предложен Габером и Вильштетером [11]

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH; \quad (4)$$

$$OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + HO_2; \quad (5)$$

$$HO_2 + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2 + OH. \quad (6)$$

Полная сводка возможных элементарных актов была дана В. Н. Кондратьевым [12].

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH \text{ реакция зарождения цепей;}$$

$$\left.\begin{aligned} OH + H_2O_2 &\rightarrow HO_2 + H_2O \\ HO_2 + H_2O_2 &\rightarrow H_2O + O_2 + HO \end{aligned}\right\} \text{реакции развития цепи;}$$

$$\left.\begin{array}{l} OH + OH \rightarrow H_2O_2 \\ OH + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2 \\ HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2 \\ HO_2 + \text{стенка} \rightarrow \text{адсорбция} \\ OH + \text{стенка} \rightarrow \text{адсорбция} \\ HO_2 + \text{ингибитор } (HO_2 - \text{ингибитор}) \\ OH + \text{ингибитор } (OH - \text{ингибитор}) \end{array}\right\} \text{реакции обрыва цепей.}$$

Сопоставление основных экспериментальных данных указывает на существенное различие реакций фотораспада H_2O_2 в газовой и конденсированной фазах.

Рассмотрим возможность интерпретации основных экспериментальных фактов при помощи механизма Габера и Вильштетера.

Развитие длинных реакционных цепей осуществляется, согласно этому механизму, чередованием реакций радикалов OH и HO_2 с молекулами H_2O_2. Реакция (5) не вызывает сомнений. Возможность же протекания реакции (6) исследовалась в работах последних лет. Было показано, что она характеризуется высокой энергией активации [13] и не имеет места при радикально-цепном разложении перекиси водорода [14] *.

Оценочный расчет скорости разложения H_2O_2 по механизму Габера и Вильштетера показывает, что имеется существенное расхождение между расчетной и опытной величинами скоростей.

Скорость выделения кислорода может быть записана как

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_1 [HO_2][H_2O_2] + k_2 [HO_2]^2, \qquad (7)$$

где k_1, k_2 — константы скоростей реакции (6) и реакции рекомбинации HO_2-радикалов.

Числовые величины k_1 и k_2 при 25° С приведены в [16] и равны соответственно, 3,7 *л/моль·сек.* и $3{,}4 \cdot 10^6$ *л/моль·сек.* Концентрацию HO_2-радикалов можно оценить по величине длины цепи. Если принять для длины цепи величину порядка 100 звеньев, то

$$\nu = \frac{k_1 [HO_2][H_2O_2]}{k_2 [HO_2]^2} \approx 10^2; \qquad (8)$$

$$[HO_2] \approx \frac{k_1 [H_2O_2]}{k_2 \cdot 10^2}. \qquad (9)$$

Для 0,1 *М* раствора H_2O_2 это дает $[HO_2] = 10^{-9}$ *моль/л.* Подставляя $[HO_2]$ в (7), для скорости выделения кислорода получаем ничтожную величину $3 \cdot 10^{-10}$ *моль/л·сек.* или $3{,}6 \cdot 10^{-4}$ *см³/мин* из 1 *л* 0,1 *М* раствора. Для полного протекания процесса фотохимического разложения 0,1 *М* раствора H_2O_2 потребовалось бы (без учета снижения скорости при выгорании исходного вещества) время порядка 50 000 час., что находится в разительном противоречии с опытом.

Вне зависимости от вышесказанного не находит объяснения и факт изменения квантового выхода с изменениями концентрации H_2O_2 и интенсивности света.

Таким образом, основные экспериментальные данные о процессе фотохимического разложения перекиси водорода в водных растворах не могут быть объяснены в рамках механизма, предложенного Габером и Вильштетером.

Новым фактом, указывающим на недостаточность существующих представлений о механизме фотораспада H_2O_2, явилось обнаруженное

* Льюис и Эльбе для энергии активации этой реакции в газовой фазе приводят величину в 14 *ккал* [15].

нами образование H_2O_4 в ходе этой реакции [17]. Нам представлялось целесообразным поэтому провести исследование процесса фотохимического разложения H_2O_2 в водных растворах.

Опыты проводились, как и ранее описанные [17], без перемешивания в водяном и воздушном термостатах. При проведении опытов в водяном термостате для полного использования лучистой энергии и стандартизации расстояния между источником и объектом облучения использовался кварцевый реакционный сосуд, изображенный на рис. 1. Ртутно-кварцевая лампа *1* (ПРК-4) крепилась внутри осевого цилиндра при помощи охватывающих колец *2* с распорными пружинками, не мешающими циркуляции воды в кольцевом зазоре. Постоянство интенсивности излучения обеспечивалось постоянством температуры стенок лампы и постоянством силы разрядного тока (3,5÷0,2 А). Как видно из табл. 1, результаты которой получены при фотометрировании линии 2537 Å эмиссионного спектра лампы ПРК-4, возможные колебания силы разрядного тока практически не меняют интенсивности излучения.

Таблица 1

Сила разрядного тока в амперах	Почернение
2,8	0,59
3,2	0,60
3,6	0,62
4,0	0,60

Перекись водорода (ГОСТ № 177-41) перегонялась для очистки от H_2SO_4 с лимоннокислым натрием при 18 *мм* рт. ст. Очищенная перекись подвергалась повторной перегонке. Чистая H_2O_2 хранилась в кварцевом сосуде. Для приготовления растворов использовалась дважды перегнанная вода для электрохимических исследований ($\varkappa_{20}=3{,}9\cdot10^{-6}\Omega^{-1}см^{-1}$). Отбор проб для перманганометрических определений производился через широкое горло колбы *3*. Разложение H_2O_4 до H_2O_2 и O_2, частично имеющее место при производстве отбора пробы, не вносит изменений в результаты титрования. Это следует как из самого механизма распада H_2O_4*, так и из совпадения результатов титрований, проведенных через различные интервалы времени после отбора пробы. Концентрация H_2O_4 определялась на основании расхождений газоволюмо- и перманганометрических данных о концентрации H_2O_2 по формуле, приведенной в [17],

$$c_{H_2O_4}=\frac{(c_{H_2O_2})_{г.в.м}-(c_{H_2O_2})_{п.м}}{2}.$$

Измерение объема выделяющегося кислорода производилось с точностью до 0,1 *см*³ ежеминутно. В масштабе нижеприводимых графиков $V_{O_2}-t$ это соответствует полному «выписыванию» кривых опытными точками.

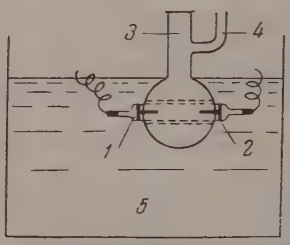


Рис. 1. *1* — ртутно-кварцевая лампа; *2* — охватывающие кольца; *3* — широкое горло колбы для забора проб; *4* — газоотводная трубка; *5*—ультратермостат

В работе [17] было показано, что при облучении без перемешивания водных растворов H_2O_2 происходит образование H_2O_4, распадающейся далее гетерогенно на H_2O_2 и O_2. Скорость выделения кислорода при этом возрастает, проходит через максимум и затем уменьшается. Кривая концентрации H_2O_4 симбатна кривой скорости выделения O_2 (табл. 2; рис. 2, кривые *1*, *2*). Кривая зависимости скорости выделения кислорода от времени имеет отчетливый вогнутый характер и почти до максимума может быть выражена уравнением

$$\omega\approx Ae^{\varphi t} \qquad (10)$$

с величиной φ порядка 10^{-3} сек.$^{-1}$.

Ускоряющийся характер имеют реакции автокаталитические, простые, последовательные и реакции с «вырожденными разветвлениями»**. Природа конечных продуктов (H_2O и O_2) исключает возможность автокатализа. В литературе имеются отрывочные сведения [19, 20], указываю-

* Факт распада H_2O_4 до H_2O_2 и O_2 (установленный нами на основании неизменности определяемой перманганометрически концентрации H_2O_2 при выделении кислорода из предварительно облученных растворов [17]) согласуется с данными работы П. М. Стадника [18].

** Другие типы ускоряющихся реакций не рассматриваются, так как они невозможны для данного случая.

щие, наоборот, на тормозящее действие растворенного в воде O_2. Выбор между простой последовательной реакцией и реакцией с вырожденными разветвлениями можно, казалось бы, сделать по характеру кинетической кривой образования конечного продукта. Удовлетворительное выполнение уравнения (10) указывает на то, что реакция является вырожденно-разветвленной. Однако в связи с образованием в ходе реакции новой фазы (газообразного кислорода) вопрос этот оказался сложнее и потребовал постановки дополнительных опытов.

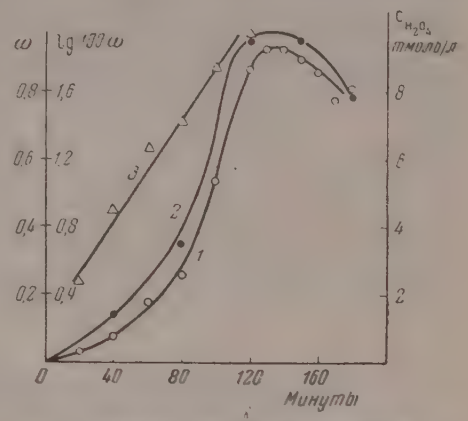


Рис. 2. Кинетические характеристики фотораспада H_2O_2 в растворе. $T=296°$; ($c_{H_2O_2}$) $V_0=0,1050$ *моль/л*; объем колбы $=230$ *см*³: *1* — кривая зависимости скорости от времени; *2* — кривая зависимости концентрации H_2O_4 от времени; *3* — полулогарифмическая анаморфоза кривой *1*

Действительно, в ходе процесса фотохимического распада H_2O_2 происходит выделение кислорода в результате гетерогенного распада H_2O_4 на H_2O_2 и O_2 [17]. Предположив, что весь кислород выделяется в результате гетерогенного распада H_2O_4, можно представить себе нижеследующий последовательный процесс, приводящий также к экспоненциальному росту скорости выделения O_2 (при отсутствии внешнего перемешивания). С момента начала облучения идет образование H_2O_4 в результате брутто-процесса $3H_2O_2 \rightarrow H_2O_4 + 2H_2O$. Выделения кислорода при этом не происходит. На кинетической кривой выделения O_2 этому этапу реакции соответствует период индукции. Образовавшаяся H_2O_4 диффундирует к стенке реакционного сосуда и распадается с выделением кислорода. Выделившийся пузырек газа покидает жидкую фазу, перемешивая ее при своем движении.

Таблица 2

($c_{H_2O_2}$)$_0$ = 0,1015 *моль/л*; объем раствора = [250 *см*³*; N_{KMnO_4} = 0,1052; T = 294° K; p = 752 *мм* рт. ст.]

Время от начала облучения в минутах	Скорость выделения кислорода в *см*³ из расчета на 100 *мл* раствора	Приведенный к нормальным условиям объем выделившегося кислорода в *см*³ из расчета на 100 *мл* раствора	Степень разложения H_2O_2 на основании газовелометрических данных	Количество раствора перманганата в *мл*, пошедшего на титрование 20 *мл* пробы	Степень разложения H_2O_2 на основании перманганометрических данных	Концентрация H_2O_4 в *ммоль/л*
0	0	0	0	38,6	0	0
20	0,03	—	—	—	—	—
40	0,03	0,551	0,00484	37,3	0,0337	1,46
60	0,18	—	—	—	—	—
80	0,26	3,67	0,0322	34,7	0,1012	3,5
100	0,54	—	—	—	—	—
120	0,87	13,5	0,1185	26,7	0,308	9,56
130	0,93	—	—	—	—	—
140	0,93	—	—	—	—	—
150	0,90	26,4	0,232	22,4	0,420	9,53
160	0,86	—	—	—	—	—
170	0,78	—	—	—	—	—
180	0,81	38,0	0,334	19,7	0,490	7,91

* После забора первой «темновой» пробы.

Перемешивание жидкой фазы увеличивает скорость подвода к стенке новых количеств H_2O_4. Выделяющийся кислород еще сильнее перемешивает жидкую фазу, увеличивая скорость подвода H_2O_4 к стенке.

Различить последовательную реакцию и реакцию с вырожденными разветвлениями тем не менее можно по характеру кинетической кривой расходования исходного вещества. В случае последовательной реакции кривая расходования исходного вещества будет описываться уравнением $c_t = c_0 e^{-kt}$. В случае же реакции с вырожденными разветвлениями кривая будет иметь более или менее четко выраженную S-образную форму. Такое различие может не иметь места лишь в случае гетерогенного зарождения и гомогенной гибели реакционных цепей *, так как при этом вынужденная диффузия (за счет перемешивания жидкости выделяющимися пузырьками газа) H_2O_2 к стенке будет приводить к росту скорости распада H_2O_2. В широком интервале концентраций при фотохимическом разложении H_2O_2 соблюдается пропорциональность скорости реакции корню квадратному из интенсивности света [2, 3]. Это указывает на квадратичную и, следовательно, гомогенную рекомбинацию. Для выяснения условий зарождения цепей нами был поставлен следующий опыт.

Таблица 3

T=293° K; объем шаровой части колбы 370 *мл*; объем кварцевой насадки 52 *мл*; начальная концентрация H_2O_2 0,0863 *моль/л*

Контролируемые величины	Облучение нижней части колбы, заполненной кварцевой набивкой	Облучение верхней части колбы, свободной от набивки
Степень разложения H_2O_2 по газоволюмометрическим данным	0,0137	0,0137
Степень разложения H_2O_2 по перманганометрическим данным	0,0843	0,0847
Относительная процентная концентрация H_2O_4	4,0	4,0
Время облучения в минутах	83	69

Нижняя половина круглодонной кварцевой колбы заполнялась кварцевой насадкой. Стенки колбы и кварцевая насадка подвергались совместной предварительной обработке (промывке плавиковой кислотой, многократной промывке дестиллированной водой, 2-часовой пропарке, 2-часовой прокалке в вакууме при 600° С). Для опытов брались порции одного и того же раствора. Фотохимическое разложение растворов H_2O_2 проводилось при экранировании верхней, не заполненной или нижней, заполненной набивкой части колбы. Опыты проводились до одной и той же степени разложения по газоволюмометрическим данным. В момент прекращения облучения бралась проба на титрование. В случае гетерогенного зарождения мы при облучении заполненной набивкой части колбы должны были бы достигнуть заданной степени превращения за меньшее время, чем при облучении верхней части колбы. Результаты опытов приведены в табл. 3.

Как видно из приведенных в таблице данных, для достижения одной и той же степени разложения при облучении заполненной набивкой части колбы потребовалось времени на 20% больше. Это связано с тем, что объем облучаемого раствора в нижней части колбы приблизительно на 28% меньше, чем в верхней, за счет собственного объема набивки. Таким образом, реакция при облучении заполненной набивкой части колбы шла практически с той же скоростью, что и при облучении верхней части

* При лимитирующем диффузионном факторе.

колбы, свободной от набивки. Равенство скоростей при сильном различии площадей облучаемых поверхностей (~6 : 1) с несомненностью указывает на то, что реакция фотодиссоциации H_2O_2 является реакцией гомогенной. Факт гомогенного зарождения реакционных цепей дает возможность сделать выбор между последовательной реакцией, осложненной образованием новой фазы, и реакцией с вырожденными разветвлениями по характеру кинетической кривой расходования исходного вещества.

На рис. 3 приведена типичная кривая убыли концентрации H_2O_2. По оси ординат отложена истинная концентрация H_2O_2, определявшаяся

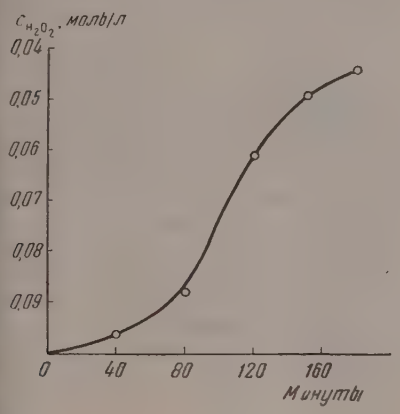


Рис. 3

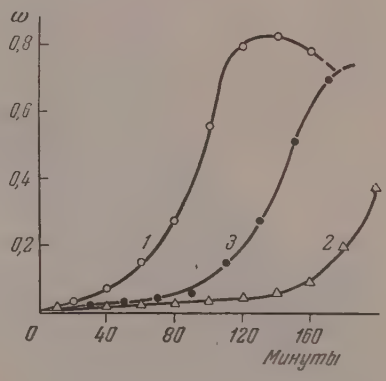


Рис. 4

Рис. 3. Кривая убыли перекиси водорода (по данным табл. 2)

Рис. 4. Влияние добавок фенола на фотохимическое разложение H_2O_2. $T = 293°$; $(c_{H_2O_2})_0 = 0{,}1025$ *моль/л*; объем колбы = 230 *см*³. *1* — кривая скорости выделения O_2 из раствора H_2O_2 (из расчета на 100 *мл* раствора); *2* — кривая скорости выделения O_2 из раствора H_2O_2 с добавкой фенола $m_{фен} : m_{H_2O_2} = 1 : 1200$; *3* — кривая скорости выделения O_2 из раствора H_2O_2 с добавкой фенола — $m_{фен} : m_{H_2O_2} = 1 : 580$

из данных по перманганометрическому и газоволюмометрическому контролю реакции

$$(c_{H_2O_2})_{ист} = (c_{H_2O_2})_{п.м} - c_{H_2O_4} = (c_{H_2O_2})_{п.м} - \frac{(c_{H_2O_2})_{г.в.м} - (c_{H_2O_2})_{п.м}}{2} =$$

$$= \frac{3\,(c_{H_2O_2})_{п.м} - (c_{H_2O_2})_{г.в.м}}{2}. \qquad (11)$$

Как видно из рис. 3, кривая имеет характерный S-образный вид, что указывает на вырожденно-разветвленный характер реакции.

Сделанный нами вывод о вырожденно-разветвленном характере реакции находится в согласии с результатами ряда других, косвенных экспериментов. На рис. 4—6 приведены результаты опытов, иллюстрирующих высокую чувствительность реакции к следам примесей, к состоянию стенок реакционного сосуда, к малым добавкам промежуточного продукта, в табл. 4 — зависимость скорости от диаметра реакционного сосуда.

Ускоряющийся характер реакции, удовлетворительное выполнение закона $\omega \approx Ae^{\varphi t}$ с величиной φ порядка 10^{-3} сек., повышенная чувствительность реакции к наличию малых примесей и к состоянию стенок реакционного сосуда, образование промежуточного продукта и симбатность между кривыми концентрации этого продукта и скорости реакции, S-образный вид кривой расходования исходного вещества, зависимость пе-

риода индукции от начальной концентрации промежуточного продукта — в отрыве друг от друга многие из этих фактов являются лишь косвенными «уликами», указывающими на вырожденно-разветвленный характер реакции. Сумма же всех этих фактов с определенностью свидетельствует о том,

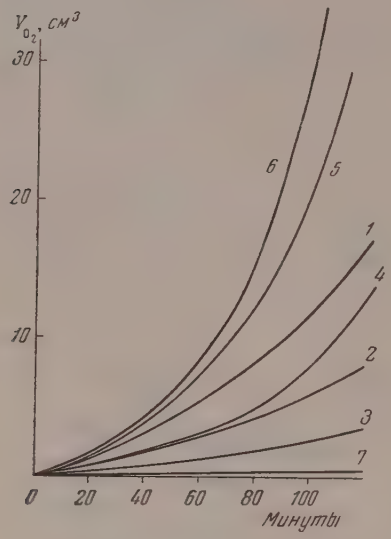


Рис. 5 Зависимость скорости реакции от способа обработки реакционного сосуда. $T = 293°$; $(c_{H_2O_2})_0 = 0{,}096 \div 0{,}103$ *моль/л*; объем колбы = 270 *мл*. *1* — промывка дестиллированной водой; *2* — пятиминутная обработка дымящей плавиковой кислотой с последующей промывкой; *3* — повторная пятиминутная обработка плавиковой кислотой и промывка; *4* — часовая прокалка в пламени газовой горелки, промывка, пропарка; *5* — повторная часовая прокалка, промывка, пропарка; *6* — часовая прокалка в вакууме, промывка; *7* — суточная обработка моногидратом H_2SO_4, промывка, пропарка

что фотохимическое разложение перекиси водорода в водном растворе является реакцией с вырожденными разветвлениями.

Симбатность кривых скорости реакции и концентрации H_2O_4, отсутствие иных промежуточных продуктов, ускоряющее действие малых добавок (рис. 6) свидетельствуют о том, что H_2O_4 является промежуточным

Таблица 4

Зависимость кинетических характеристик реакции от диаметра сосуда; $T = 207°$ К; $c_{H_2O_2} = 0{,}078$ *моль/л*

Диаметр реакционного сосуда в *см*	φ в сек.⁻¹	A в $\frac{см^3\ O_2}{100\ см^3\ раствора}$
9,75	0,0025	0,03
8,05	0,00183	0,14
5,5	0,00084	0,25

продуктом, разложение которого до H_2O_2 и O_2 сопровождается радикальным распадом, ведущим к ускорению реакции.

Возможны два механизма радикального распада H_2O_4:

$$H_2O_4 \rightarrow 2HO_2; \quad (12)$$

$$H_2O_4 \rightarrow 2OH + O_2. \quad (13)$$

Так как прочность перекисной связи O—O в H_2O_4 не может быть много меньше, чем в H_2O_2 (53 *ккал*), то ясно, что гомогенный, термический распад H_2O_4 на радикалы в условиях наших опытов не имеет места.

Увеличение константы нарастания φ с ростом диаметра реакционного осуда при гомогенном зарождении и обрыве цепей и гетерогенном распаде ромежуточного продукта указывает на гомогенное разветвление [5]. омогенность реакции, сравнительно высокая ее эндотермичность, налие О—О связей в H_2O_4, обеспечивающее поглощение радиации в той же бласти, что и H_2O_2, дают основание предполагать фотохимическую приоду реакции разветвления.

В среде водного раствора гомогенно будет, по-видимому, протекать реимущественно реакция (13), в результате которой образуются OH-адикалы, легко прорывающие «мешок» из олекул растворителя *:

$$OH + HOH \rightarrow H_2O + OH. \qquad (14)$$

(Эстафетное распространение OH-радика- в водной среде получило экспериментальое подтверждение в работах Форшхеймера Таубе [22] и И. А. Казарновского [23], спользовавших воду с меченым кислородом $_2O^{18}$).

Реакция же (12), в результате которой бразуются HO_2-радикалы, не способные к стафетному распространению, относится, по-идимому, к «стеночным» реакциям.

Для реакций с вырожденными разветвлеиями величина φ может быть выражена слеующим образом [5]:

$$\varphi = (\nu - 1)\, k_2 - k_1, \qquad (15)$$

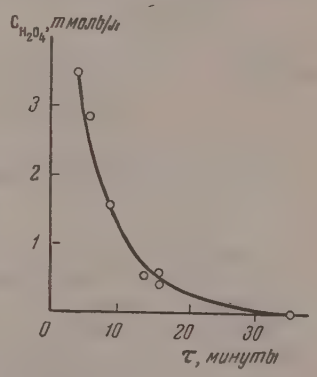


Рис. 6. Зависимость периода индукции** от начальной концентрации H_2O_4. $T = 296°$; $(c_{H_2O_2})_0 = 0{,}0947$ моль/л

це ν — длина цепи, k_1 — константа скорости молекулярного распада ромежуточного продукта; k_2— константа скорости радикального распада ромежуточного продукта.

Пренебрегая зависимостью ν от температуры, в случае чисто фотохиического радикального распада H_2O_4 мы вправе были бы ожидать еньшения φ с температурой. Действительно, в этом случае с ростом темратуры величина k_1 быстро растет, величина же k_2 увеличивается мало, скольку энергия активации первичных фотохимических реакций близка нулю. В табл. 5 приведены результаты проделанных опытов. Увеличе- е φ в 10 раз при увеличении температуры на 35° свидетельствует о том, о в реакционной системе параллельно протекают процессы фотохимичеого и термического радикального распада H_2O_4. Интересным фактом, одтверждающим вывод о наличии термического радикального распада $_2O_4$, является выделение кислорода в темновой реакции разложения $_2O_4$ сверх теоретически ожидаемого по реакции $H_2O_4 \rightarrow H_2O_2 + O_2$ ри повышенных температурах. Количество кислорода, выделяющегося сле прекращения облучения, оказывается бо́льшим, чем рассчитанное величины концентрации H_2O_4 в момент выключения облучения. С роом температуры это расхождение увеличивается. Это наблюдение может

* Специфика реакций зарождения цепей в растворах рассмотрена в монографии Н. Семенова [21]

** За период индукции принималось время, необходимое для выделения 1% от его количества «перекисного» кислорода. Растворы готовились путем предварительго облучения в течение различного времени порций раствора H_2O_2. Облучение выючалось, и после прекращения выделения кислорода из раствора бралась проба для рования. Раствор подвергался повторному облучению, в ходе которого и определась величина периода индукции.

быть интерпретировано как свидетельство роста скорости распада H_2O_4 с образованием радикалов, вызывающих новые реакционные цепи, или как результат распада H_2O_4 при повышенных температурах по реакции $H_2O_4 \rightarrow H_2O + 1^1/_2\ O_2$ (возможность такой реакции предусматривается П. М. Стадником [18]).

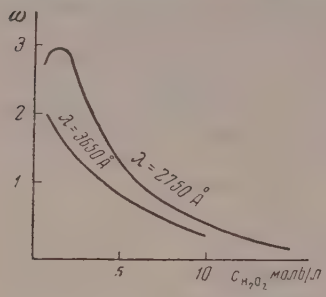


Рис. 7. Зависимость квантового выхода от концентрации H_2O_2 [2,6]

Однако факт роста константы φ с температурой, а также результаты работы Н. М. Эмануэля и К. Е. Кругляковой [24], установивших ускоряющийся характер реакции термического разложения H_2O_2, указывают на то, что правильной является первая интерпретация.

В зависимости от температурных условий преимущественным будет являться тот или иной тип разветвления. При низких температурах будет преобладать фотохимическая реакция радикального распада H_2O_4. С ростом температуры увеличивается скорость термического радикального распада H_2O_4, являющегося судя по высокой чувствительности к состоянию стенок сосуда, гетерогенным процессом.

Экспериментально не исследованным остается вопрос о химизме образования H_2O_4 при фотохимическом разложении H_2O_2. Прежде чем высказывать какие-либо предположения, мы считаем целесообразным обратить внимание на вышеупомянутую аномальную зависимость квантового выхода реакции от концентрации H_2O_2 (рис. 7).

Таблица 5

T°, K	I в амперах	$c_{H_2O_2}$ в $\frac{моль}{л}$	φ в мин.$^{-1}$
292,6	3,5	0,0852	0,0205
311,0	3,5	0,0854	0,098
327,0	3,5	0,0850	0,206

Как видно из рис. 7, имеется некоторая оптимальная концентрация H_2O_2, при которой процесс фотохимического разложения перекиси водорода происходит особенно легко. Полагая, что наличие такого оптимума связано с особо благоприятными условиями образования H_2O_4, мы изучили зависимости от концентрации константы нарастания φ и величины $(c_{H_2O_4})_{макс}/c_{H_2O_2}$.

Результаты опытов приведены на рис. 8. Как видно из графиков рис. 8 изученные зависимости имеют тот же вид, что и зависимость квантового выхода от концентрации, т. е. действительно имеется оптимальная концентрация H_2O_2, благоприятствующая образованию H_2O_4.

Нам, кажется, что это явление может быть объяснено следующим образом.

Перекись водорода по своим физическим свойствам — аналог воды. Аномалии в свойствах воды, обусловленные ассоциацией ее молекул за счет водородных связей, в H_2O_2 выражены еще более ярко (табл. 6).

Таблица 6*

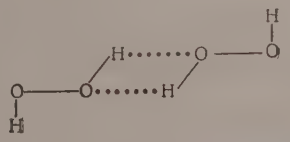
Физические свойства	H_2O	H_2O_2
Температура кипения °C	100	151,4
Теплота испарения *кал/моль*	9706	16110
Константа Трутона	26,0	27,3
Вязкость в сантипаузах при 20° C	1,006	1,2726

* Свойства перекиси водорода взяты из [25].

Ассоциация как чистой H_2O_2, так и ее водных растворов явилась предметом специальных исследований. Для чистой H_2O_2 степень ассоциации при 0° С была найдена равной 3,48 [26]. Для водных растворов степень ассоциации была найдена в среднем равной 2,7 [27]. Естественно, что в в водных растворах, в зависимости от степени разведения равновесие ассоциации H_2O_2

$$H_2O_2 \rightleftarrows (H_2O_2)_2 \rightleftarrows (H_2O_2)_3 \qquad (16)$$

может смещаться в ту или иную сторону. Концентрация каждой из n-мерных форм проходит через максимум при определенной степени разведения. Наше предположение состоит в том, что особенно легко HO_2-радикал реагирует с димерной формой H_2O_2, имеющей, по аналогии с водой, строение с двумя водородными связями:



Вопрос о роли водородной связи в химической кинетике обсуждался недавно в работе Д. Г. Кнорре и Н. М. Эмануэля [28].

Образование водородного мостика X—H. .. Y разрыхляет связь X—H и уменьшает энергию активации реакции, идущей с разрывом X—H-связи. Такое разрыхление связи будет сильно проявляться в случае относительно прочной связи O—H...O. Участие O-атома группы O—H в водородной связи с еще одним атомом H сильнее ослабляет связь O—H.

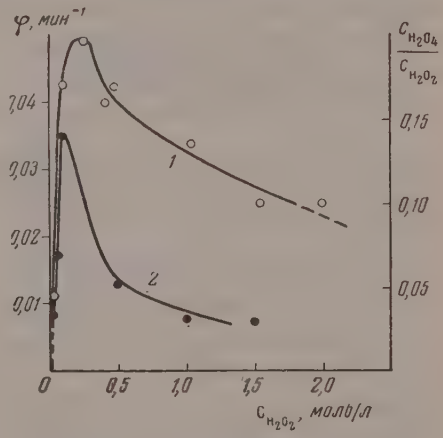
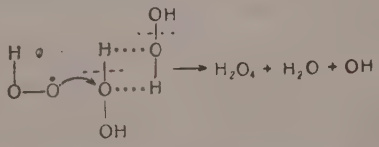


Рис. 8. Зависимость константы нарастания φ (кривая 1) и величины ($c_{H_2O_4}$ макс $c_{H_2O_2}$ (кривая 2) от концентрации H_2O_2

Схема элементарного акта образования H_2O_4, в соответствии с нашим предположением, запишется как



На основании вышеизложенного, предлагаемый нами механизм фотохимического разложения H_2O_2 в водном растворе может быть представлен в следующем виде (реакции, протекающие гетерогенно, отмечены буквой s):

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2OH;$$
$$HO + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O;$$
$$HO_2 + (H_2O_2)_2 \rightarrow H_2O_4 + H_2O + OH;$$
$$H_2O_4 \xrightarrow{s} H_2O_2 + O_2;$$
$$H_2O_4 \xrightarrow{h\nu} 2OH + O_2;$$
$$H_2O_4 \rightarrow 2HO_2;$$
$$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2;$$
$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2.$$

В рамках этого механизма находят себе объяснение перечисленные в начале статьи характерные особенности реакции. Дальнейшее изучение процесса фотохимического разложения H_2O_2 позволит количественно охарактеризовать элементарные стадии, а также, быть может, внести исправления и дополнения в предложенную нами реакционную схему.

ВЫВОДЫ

1. Фотохимическое разложение H_2O_2 в водных растворах является ценным процессом с вырожденными разветвлениями.

2. Промежуточным продуктом, радикальный распад которого вызывает ускорение реакции, является H_2O_4.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Институт химической физики АН СССР
Москва

Поступила
12.IX.1956.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. H. Volman, Journ. Chem. Phys., 17, 947, 1949.
2. A. J. Allmandt a. D. W. Style, Journ. Chem. Soc., 606, 1930.
3. K. K. Jeu a. H. N. Alyea, Journ. Amer. Chem. Soc., 55, 575, 1933.
4. G. K. Rollefson a. M. Barton, Photochem. and Mechan. of Chem. Reactions, N. Y., 1939.
5. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимтехиздат, 1934.
6. B. Dain a. Schwarz, Acta Phys. Chim. 3, 291, 1935.
7. M. Qureshi a. M. K. Rahman, Journ. Phys. Chem. 36, 664, 1932.
8. G. Kornfeld, Zs. phys. Chem. B 29, 205, 1935.
9. D. E. Lea, Trans. Farad. Soc. 45, 81, 1949.
10. G. Kornfeld, Zs. wiss. Phot. 21, 66, 1921.
11. F. Haber, R. Willstäter. Ber., 64, 2844, 1931.
12. В. Н. Кондратьев, Проблемы кинетики и катализа, М.—Л. 1940, стр. 63.
13. S. N. Agar a. F. S. Dainton, Disc. Farad. Soc. 2, 218, 1947.
14. W. G. Barb, G. N. George, K. K. Hargrave, Trans. Farad, Soc. 47, 462, 1951.
15. L. Lewis a. G. Elbe. Journ. Chem. Phys. 10, 366, 1942.
16. F. S. Dainton a. J. Rowbottom, Trans. Farad, Soc. 49 1160, 1953.
17. А. П. Пурмаль, Журн. физич. химии, 29, 846, 1955.
18. П. М. Стадник, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 251.
19. Risse, Zs. phys. Chem. 140, 133, 1929.
20. P. Smith, Chem. a. Ind. 42, 1299, 1954.
21. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1954, стр. 153.
22. O. L. Forchheimer, H. Taube, Journ. Amer. Chem Soc., 76, 2099, 1954.
23. И. А. Казарновский, И. П. Липихин и М. В. Тихомиров, Журн. физ. химии, 30, 1429, 1956.
24. Н. М. Эмануэль и К. Е. Круглякова, ДАН, 83, 593, 1952.
25. Сб. Перекись водорода и перекисные соединения, Сб. под ред. М. Е. Козина, Госхимиздат, 1951
26. O. Maas a. W. H. Hatcher, Journ. Amer. Chem Soc. 42, 2548, 1920
27. K. G. Stern, Ber., 66, 547, 1933.
28. Д. Г. Кнорре и Н. М. Эмануэль. Вопросы химической кинетики катализа и реакционной способности. Изд-во АН СССР. 1955. стр. 106.

PHOTOCHEMICAL DECOMPOSITION OF HYDROGEN PEROXIDE

V. I. Vedeneev, G. N. Gerasimov and *A. P. Purmal'*
(*Moscow*)

Summary

From a survey of the literature the insufficiency has been demonstrated of Haber and Willstätters's mechanism for the photochemical decomposition of H_2O_2. An experimental investigation into the reaction made it possible to establish a degenerate chain branching character of the process. It was found that the intermediate product of the radical decomposition which leads to acceleration of the reaction is H_2O_4; The branching reaction takes place both photochemically and thermally. A radical chain mechanism has been proposed for the photolysis of H_2O_2.

О ХАРАКТЕРЕ АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ МЕТАЛЛОВ

В. Л. Хейфец, Б. С. Красиков

За последние два десятилетия опубликовано большое число работ, посвященных сорбции поверхностно-активных веществ на электродах и влиянию создаваемых и этом адсорбционных слоев на кинетику различных электрохимических процессов.

Наиболее полно изучены процессы адсорбции различных веществ на ртутной порхности; для этого использовались как методы снятия электрокапиллярных кривых —5], так и метод измерения емкости двойного электрического слоя при помощи еменных токов [2,5—8].

Результаты этих работ с достаточной точностью позволяют установить характер сорбционных слоев на поверхности ртутного электрода. Полученные в указанных ботах данные показали, что максимальное количество адсорбированного вещества ерживается на поверхности ртутного электрода в интервале потенциалов, близких точке нулевого заряда ртути по обе стороны от нее.

При поляризации электрода в анодную или катодную сторону при некотором знании потенциала происходит десорбция поверхностно-активных молекул с ртутной порхности. Значения анодного и катодного потенциала десорбции зависят от природы сорбирующего вещества и концентрации его в электролите.

При дальнейшем увеличении поляризации за потенциал десорбции поверхность утного электрода полностью освобождается от адсорбированных молекул поверхно-но-активного вещества.

В случае адсорбции поверхностно-активных ионов картина несколько изменяется. и заряжении поверхности ртути зарядами знака, противоположного заряду адсорирующихся ионов, последние только сильнее притягиваются к поверхности металла, десорбции происходить не может. При заряжении поверхности ртути зарядом того же ака, что и заряд адсорбирующихся ионов, вода вытесняет их из двойного слоя, и оисходит (при определенном потенциале) полная десорбция их с поверхности ртути.

Увеличение концентрации поверхностно-активного вещества приводит к моноонному изменению величин, характеризующих процесс адсорбции (минимальная кость, высота и потенциалы пиков десорбции, потенциал максимума электрокапилрной кривой и т. п.) вплоть до некоторой предельной величины, отвечающей, подимому, созданию плотного адсорбционного слоя на поверхности ртути.

Учитывая данные о поверхности, занятой одной молекулой поверхностно-активго вещества [9], из результатов измерений электрокапиллярных кривых или емкоі двойного слоя можно рассчитать степень заполнения поверхности ртути при адбции веществ; при этом можно сделать вывод о том, что минимальные значения емти двойного слоя или поверхностного натяжения отвечают плотному монослою на верхности ртути.

В литературе имеются данные [7], показывающие возможность создания на поохности ртути полислоев поверхностно-активного вещества. Однако полислои на ути создавались искусственным путем, а не являлись результатом самопроизвольной сорбции молекул или ионов. Имеющийся в литературе материал по адсорбции поохностно-активных веществ на твердых электродах [10—14] гораздо менее системаен и не позволяет сделать однозначные выводы о характере адсорбционных слоев твердых металлах.

Однако коллоидно-химические исследования по адсорбции различных веществ на рдых поверхностях различной природы (металл, керамика, стекло и т. п.) [15—18] азывают, что целый ряд характеристик, связанных с адсорбцией добавок на твер-й поверхности, претерпевают немонотонные изменения по мере повышения контрации добавок в растворе. К числу изучавшихся при этом характеристик относя катализ процесса разложения перекиси водорода гидрозолем платины [15], ектрокинетический ζ-потенциал и связанные с ним явления (потенциалы протека-я и числа переноса мембран [16—18]).

Наиболее полно и последовательно эти вопросы рассмотрены в работе Е. М. Лаской [18]. Сопоставляя количество вещества, адсорбированного на поверхности рдого тела Г, монотонно возрастающего по мере повышения концентрации добав-в растворе, с немонотонностью изменения электрокинетических характеристик ех же условиях, автор делает вывод о возникновении на твердой поверхности полилекулярных адсорбционных пленок незаконченной структуры и высказывает ряд едположений о механизме образования таких пленок. Ввиду того что данные этой боты подтверждаются нашими результатами, более детальное обсуждение этого воп-

роса будет сделано ниже. Следует отметить, что в указанных коллоидно-химических исследованиях диапазон концентраций охватывает 3—5 порядков (8—16 точек).

Обстоятельного исследования адсорбции добавок на твердых электродах ранее не проводилось, поэтому из результатов предыдущих работ однозначных выводов сделать нельзя. Наряду с данными, из которых вытекает возможность возникновения монослоя, имеются также данные, приводящие к выводу о возможности полислойной адсорбции [14, 20]; в одной из работ [19] авторы указывают на возможность полислойной адсорбции, приводящей к немонотонности изменений выхода по току олова по мере роста концентрации фенола в растворе.

Разноречивость данных о характере адсорбционных слоев на твердых электродах побудила нас провести исследования ряда характеристик процессов, протекающих на электродах.

Подготовка реактивов и методика измерений были проверены ранее [21, 22] и с успехом применены в данной работе. В качестве электродов использовались жидкая и твердая ртуть, платина и медь.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измерения емкости двойного электрического слоя и перенапряжения выделения водорода в присутствии поверхностно-активных веществ проводились в достаточно концентрированных растворах — $2N$ H_2SO_4, $0{,}5N$ NaOH и $0{,}5N$ Na_2SO_4. В качестве поверхностно-активных веществ использовались дифениламин, каприловая кислота, ониловый спирт, каприлат натрия и камфара.

Располагая большим экспериментальным материалом, мы в рамках настоящей статьи ограничиваемся только наиболее характерными примерами.

Результаты измерения емкости двойного слоя в $2N$ H_2SO_4 в присутствии каприловой кислоты на платиновом электроде приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, введение добавки в электролит, в полном соответствии с данными более ранних работ, приводит к изменениям, характерным для поверхностно-активных веществ [5—7]; имеет место резкое снижение емкости в средней части кривой; при достижении определенных значений потенциала как в катодную, так и в анодную строну появляются пики десорбции. Однако при рассмотрении характера изменения емкости двойного слоя с изменением концентрации каприловой кислоты выявляется ряд особенностей.

Как уже было отмечено ранее [21—22], на твердых электродах не наблюдаются совпадения крайних катодных и анодных ветвей кривой емкость — потенциал, снятых с добавкой, что служит свидетельством неполноты десорбции добавки с поверхности электрода.

По мере уменьшения концентрации добавки наблюдается немонотонное смещение поднимающихся ветвей кривых от значений потенциалов при максимальной концентрации к значениям, отвечающим кривой, снятой в чистом растворе. Потенциал пиков десорбции немонотонно изменяется, смещаясь по мере уменьшения концентрации адсорбирующегося вещества все ближе и ближе к точке нулевого заряда металла.

Высота пиков десорбции немонотонно возрастает при возрастании концентрации адсорбирующегося вещества.

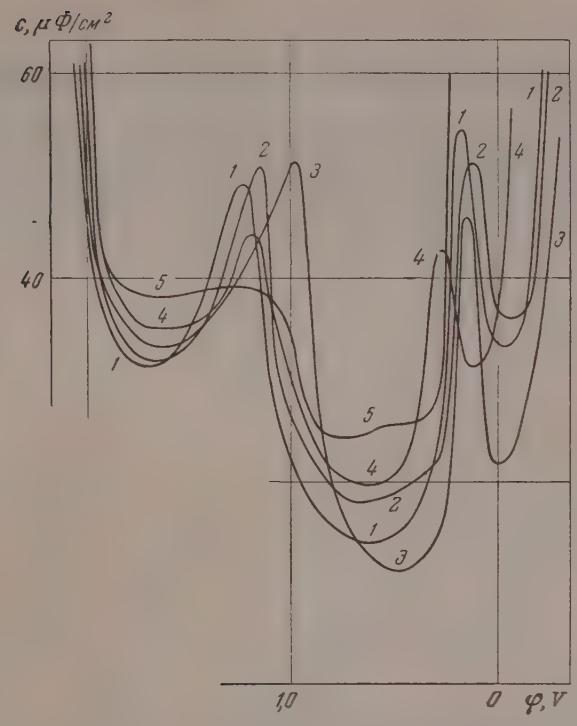
Для некоторых веществ при малых концентрациях адсорбирующегося вещества в электролите наблюдается два пика десорбции.

Значение минимума емкости также немонотонно изменяется с изменением концентрации поверхностно-активной добавки.

Монотонное возрастание количества адсорбированного вещества с ростом концентрации его в электролите не может привести к немонотонности изменений минимума емкости.

Наблюдающаяся на опыте немонотонность минимума емкости является следствием наложения при измерении на истинное значение емкости процессов частичной десорбции, начинающихся очень рано.

Необходимо отметить, что немонотонность изменения характеристик кривых емкость — потенциал электрода наблюдалась нами во всех исследованных случаях. В качестве второго примера можно привести серии



латинового электрода в $2N$ H_2SO_4 с
овой кислоты. *1* — $5 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*;
ь/л; *3* — $6{,}2 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*; *4* — $1{,}6 \cdot 10^{-7}$
ь/л; *5* — чистая $2N$ H_2SO_4

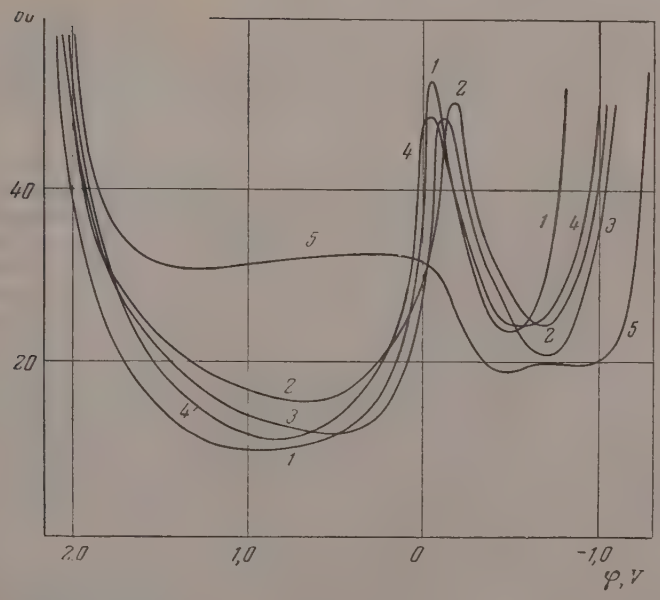


Рис. 2. Емкость платинового электрода в 0,5 N Na_2SO_4 с добавкой каприлата натрия. *1* — 0,01 *моль/л*; *2* — $5 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*; *3* — $6{,}25 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*; *4* — $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*; *5* — чистый 0,5 N Na_2SO_4

кривых, полученных в растворе 0,5 N Na_2SO_4 с добавкой каприлата натрия (рис. 2).

Таким образом, результаты измерений не могут быть объяснены индивидуальными особенностями данного поверхностно-активного вещества, а являются результатом проявления более общего свойства — а именно, характера построения адсорбционных слоев при переходе от малых концентраций добавки к большим.

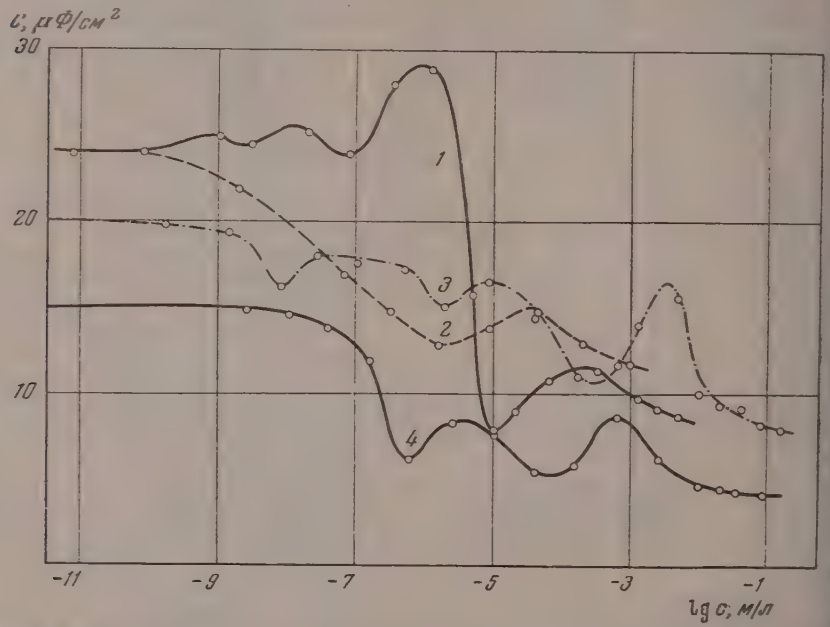


Рис. 3. Изменение характеристик кривых емкости платинового электрода в зависимости от концентрации добавок. *1* — минимальная емкость в растворе 2N H_2SO_4 + + дифениламин; *2* — минимальная емкость в растворе 2N H_2SO_4 + $C_8H_{17}CH_2OH$; *3* — минимальная емкость в растворе 0.5 N Na_2SO_4 + $C_7H_{15}COONa$; *4* — минимальная емкость в растворе 0,5 N NaOH + $C_7H_{15}COONa$

Прежде чем перейти к обсуждению этого вопроса, остановимся на некоторых дополнительных материалах, вытекающих из опытных данных.

На рис. 3 приведены данные по изменению величин минимальной емкости при различных концентрациях добавок. Следует отметить, что из рис. 3 видна незакономерность изменения этих величин с изменением концентрации добавок в растворе.

Гораздо более определенными являются данные по смещению перенапряжения выделения водорода в этих же растворах (рис. 4, а также рис. 5) — здесь, несмотря на немонотонность изменений значение $\Delta\eta$ в определенном интервале концентраций добавки, можно говорить о направленности изменения (роста) $\Delta\eta$ по мере увеличения концентрации добавки в растворе. Смещение перенапряжения, $\Delta\eta$, берется как разность между потенциалами электрода в растворе с добавкой и в чистом растворе; таким образом

$$\Delta\eta = \eta_{\text{пов. акт}} - \eta_{\text{чист}} \text{ при } i = \text{const}.$$

Эта направленность роста в целом ряде случаев еще более подчеркивается дальнейшим монотонным ростом $\Delta\eta$ с явным приближением к некоторому пределу при относительно высоких концентрациях добавки в растворе.

Показательным является также наличие немонотонности изменения $\Delta\eta$, измеренного на твердом ртутном электроде в присутствии нонилового спирта (рис. 5). Методика измерений на твердой ртути приводилась нами ранее [22]; таким образом характер зависимостей для твердой ртути оказывается, в отличие от жидкой ртути, аналогичным тому, что наблюдалось нами для платины. Следовательно, можно полагать, что закономерности построения адсорбционных слоев характерны для твердых металлов, вне зависимости от их природы.

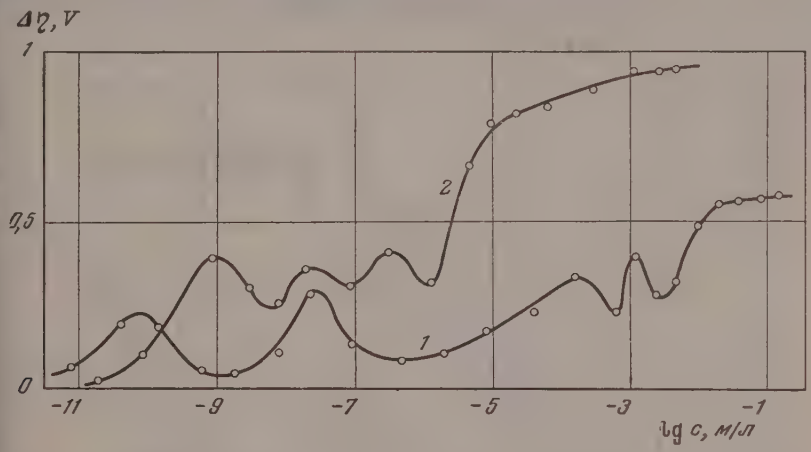


Рис. 4. Зависимость $\Delta\eta$ от концентрации добавок. *1* — $\Delta\eta$ на Pt в присутствии каприлата Na в 0,5 *N* Na_2SO_4; 2 — $\Delta\eta$ на Pt в присутствии дифениламина в 2*N* H_2SO_4

Возвращаясь к вопросу выбора величины, по которой наиболее точно ожно судить о том, как протекает построение адсорбционных слоев, ледует отметить, что, несмотря на отчетливо видную на кривых частичую десорбцию при смещении потенциала, количество оставшегося адсорированным на твердом электроде вещества зачастую оказывается настольо значительным, что вызывает смещение перенапряжения на 400—800 mV.

После десорбции наименее прочно адсорбированных на поверхности лектрода молекул или ионов вещества остальные частицы не десорбиуются с поверхности электрода, создавая тем самым стабильную пленку исследованном нами интервале плотностей тока), характерную для даного вещества и состояния поверхности металла. Эта стабильность пленки позволяет использовать данные по смещению перенапряжения для бъяснения картины построения адсорбционных слоев на твердых элекродах.

При этом мы воспользовались общей картиной построения полислоев, редлагаемой на основании коллоидно-химических исследований [15—23], полнив ее в соответствии с нашими опытными данными.

При малых концентрациях поверхностно-активного вещества идет полнение наиболее активных участков поверхности (имеющих наибольій запас свободной энергии, микровыступов, ребер и т. п.); при дальнейем увеличении концентрации возможно, наряду с дальнейшим заполнием первого слоя, построение обратно ориентированного второго слоя, в том случае, если относительное количество частиц, ориентирующихся втором слое, больше, чем увеличение частиц в первом слое, на кривой висимости $\Delta\eta$ от концентрации должен появиться перегиб. Трудно азать, ограничивается ли построение полислоев двумя слоями, или охвавает значительно большее число слоев, однако в зависимости от приды добавки и характера поверхности электрода немонотонность изменния значений $\Delta\eta$ выражена в различной степени. При достижении до-

статочно высоких концентраций добавки в электролите построение полислоев, по-видимому, заканчивается, и дальнейшее заполнение поверхности протекает, в основном, в первом слое, что и характеризуется монотонностью изменения $\Delta\eta$ при больших концентрациях добавки, вплоть до некоторых, близких к предельным значений, отвечающих, по-видимому, полному заполнению первого слоя.

Данная картина построения полислоев является некоторым приближением к действительности и не может исчерпать все возможные случаи, но все же служит хорошей рабочей гипотезой для объяснения наблюдаемых на опыте закономерностей.

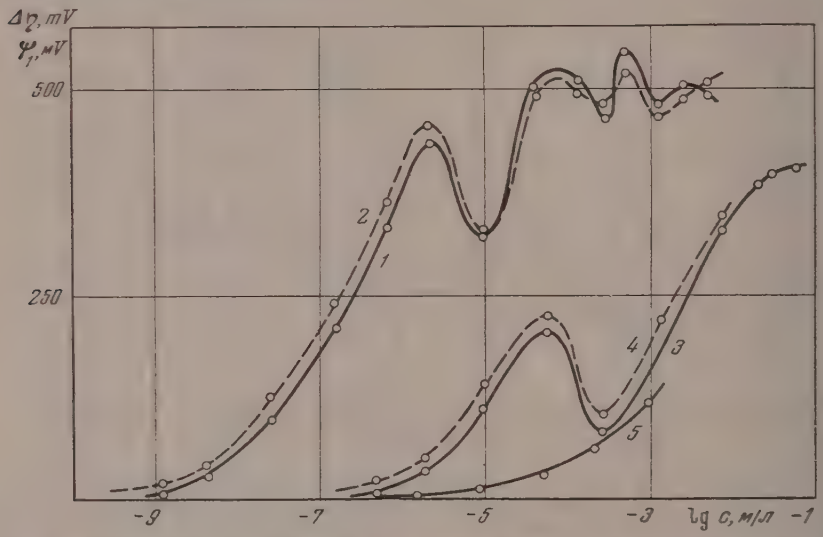


Рис. 5. Сопоставление значений $\Delta\eta$ и ψ_1 при различных концентрациях добавок. 1 — $\Delta\eta$ на Pt-электроде в 2N H_2SO_4 с добавкой $C_7H_{15}COOH$; 2 — ψ_1 на Pt-электроде в 0,02 N H_2SO_4 с добавкой $C_7H_{15}COOH$; 3 — $\Delta\eta$ на твердой Hg в растворе 2N H_2SO_4 в 80% C_2H_5OH с добавкой нонилового спирта; 4 — ψ_1 на твердой Hg в растворе 0,02 N H_2SO_4 в 80% C_2H_5OH с добавкой нонилового спирта; 5 — ψ на жидкой Hg в растворе 0,02 N H_2SO_4 с добавкой нонилового спирта

Обратная ориентация частиц поверхностно-активного вещества возможна при сцеплении частиц гидрофобными цепочками из углеродных атомов; при этом соблюдается условие обратной ориентации диполей молекул или же ионов со своими противоионами.

Выше говорилось о роли добавок и степени неоднородности поверхности при построении полислоев на твердых электродах, которое выявляется довольно легко.

Так, на поверхности жидкой ртути, которую можно принять за идеальную, полислои при адсорбции добавок не образуются; для примера можно также сослаться на кривую 5 рис. 5. Если взять медные электроды с различной величиной истинной поверхности (электрополированные или покрытые медью при различных плотностях тока), то можно видеть, что полировка образца, резко уменьшающая неровности микрорельефа поверхности, приводит к уменьшению перегибов на кривой зависимости $\Delta\eta$ от концентрации добавки (рис. 6), что может быть вызвано значительно меньшей разницей в активности отдельных участков поверхности.

Во всех рассмотренных нами случаях может быть единственная взаимосвязь между величиной смещения перенапряжения, выражающей степень торможения или облегчения процесса разряда ионов водорода и строением адсорбционного слоя — это величина адсорбционного ψ_1-потенциала

По этой причине очень важно было установить, как меняется величина ψ_1-потенциала с концентрацией поверхностно-активного вещества и имеется ли параллелизм между изменениями ψ_1-потенциала и $\Delta\eta$; иными словами, нас интересовала возможность путем прямого измерения ψ-потенциала выяснить, определяется ли $\Delta\eta$ величиной ψ_1, в соответствии с известным уравнением теории замедленного разряда [25, 26].

$$\eta = -\frac{RT}{\alpha ZF}\ln i_0 + \frac{RT}{\alpha ZF}\ln i + \frac{RT}{\alpha F}\ln[H^+] - \frac{\beta}{a}\psi_1.$$

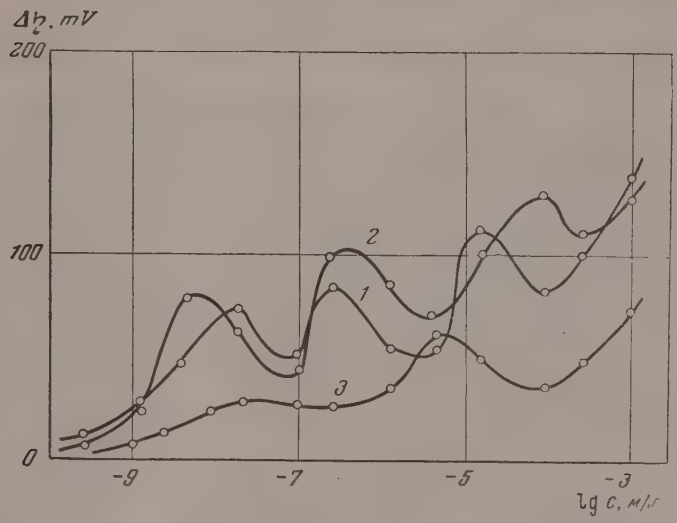


Рис. 6. Влияние структуры поверхности металла на характер зависимости $\Delta\eta$ от концентрации добавки. Электрод медный; раствор — 2N H_2SO_4 + камфора, *1* — электроосаждение при $D_к$ = 1,5mA/см². ·($C_{кат}$ = 27,5 μF/см²); *2* — электроосаждение при $D_к$ = 5 mA/см² ($C_{кат}$ = = 37 μF/см²); *3* — электрополированная ($C_{кат}$ = 21 μF/см²)

Для прямого измерения ψ_1-потенциала была использована методика определения интересующей нас величины по смещению минимума емкости в разбавленных растворах, успешно примененная ранее другими авторами для решения подобного рода задач [27].

Некоторые результаты измерений ψ_1-потенциала и сопоставление полученных данных с величинами $\Delta\eta$ приведены на рис. 5. Как видно из приведенных данных, имеет место достаточно хорошее совпадение величин ψ_1 и $\Delta\eta$, говорящее о правильности наших предположений. При очень малых концентрациях добавок имеет место значительное расхождение величин $\Delta\eta$ и ψ_1, укладывающееся в пределы $0{,}5\ \Delta\eta < \psi_1 < 0{,}8\ \Delta\eta$, что объясняется частичной десорбцией добавки (или вернее, относительно большей ролью десорбции при малых концентрациях добавки) при тех значениях потенциалов, к которым относятся величины $\Delta\eta$. Подобного рода расхождения между величинами $\Delta\eta$ и ψ_1 наблюдались также и другими авторами [5].

При высоких концентрациях добавки минимум емкости измерить не удается, так как последний исчезает; поэтому сопоставить значения $\Delta\eta$ и ψ_1 для некоторых случаев во всем интервале концентраций не удается.

ВЫВОДЫ

1. На большом экспериментальном материале показано, что на твердых электродах возможно образование полислоев незаконченной структуры при адсорбции поверхностно-активных веществ.

2. По результатам сопоставления величин $\Delta\eta$ и ψ_1 показано, что образование подобного рода полислоев обусловливает немонотонность изменения ψ_1, а следовательно, и перенапряжения выделения водорода, по мере увеличения концентрации поверхностно-активного вещества в растворе.

3. Полислойная адсорбция возможна на электродах с достаточно выраженной неоднородностью структуры.

4. Приведенный в данной работе материал подтверждает необходимость учета строения двойного слоя при изучении кинетики электродных процессов.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила 24. I. 1956 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Butler, Electrocapillarity, Menthuen & Co Ltd, London, 1940.
2. М. А. Лошкарев, А. А. Кривцов, А. А. Крюкова, Журн. физ. химии, **23**, 221, 1949.
3. G. Gouy, Ann. phys., (7), 29, 145, 1903; (8), 8, 291, 1906.
4. G. Gouy, Ann. phys., (9), 7, 96, 1907.
5. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
6. М. А. Проскурнин, А. Н. Фрумкин, Trans. Farad. Soc., **31**, 110, 1935.
7. А. В. Городецкая, А. Н. Фрумкин, ДАН, 8, 679, 1938; А. В. Городецкая, М. А. Проскурнин, Ксенофонтов, Журн. физ. химии, **12**, 401, 1938; А. В. Городецкая, Журн. физ. химии, **14**, в. 3, 1940.
8. М. А. Лошкарев, А. А. Крюкова, ДАН, 62. 97, 1948.
9. Adam, Proc. Roy. Soc., **A 103**, 690, 680, 1923; Adam, Dyer, Proc. Roy. Soc., **A 106**, 645, 1924.
10. А. Т. Ваграмян, Электроосаждение металлов, Изд-во АН СССР, М., 1950.
11. В. И. Лайнер, Н. Т. Кудрявцев, Основы гальваностегии, Метиздат, М., 1953.
12. Ю. Ю. Матулис, А. И. Бодневас, Изв. АН СССР, ОХН, 4, 577, 1954.
13. Д. Н. Грицан, Д. С. Шун, З. А. Диброва. Уч. зап. Харьк. ун-та, **50**, 11, 55, 1954.
14. А. Н. Левин, А. В. Помосов, Труды Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, М., 1953, стр. 307.
15. Ю. К. Новодранов, Уч. зап. ЛГУ, сер. хим., **131**, 9, 35, 1949.
16. Ю. К. Новодранов, Уч. зап. ЛГУ, сер хим., **131**, 9, 23, 1949.
17. И. Ф. Карпова, Уч. зап. ЛГУ, сер хим., **150**, в. 10, 1951.
18. Е. М. Лапинская, Диссертация, Ест.-научн. ин-т им. П. Ф. Лесгафта, Ленинград.
19. М. А. Лошкарев, В. Сотникова, А. А. Крюкова, Журн. физ. химии, **21**, 219, 1947.
20. Кошурников, Журн. общ. химии, **18**, 388, 1948.
21. В. Л. Хейфец, Б. С. Красиков, ДАН, 94, 101, 1954.
22. В. Л. Хейфец, Б. С. Красиков, ДАН, **94**, 517, 1954.
23. A. Buzagh, Journ. Phys. Chem., **43**, 1003, 1939.
24. М. А. Лошкарев, В. Сотникова, Журн. общ. химии, **20**, 755, 1950.
25. А. Н. Фрумкин, Zs. phys. Chem. **A 164**, 121, 1933.
26. З. А. Иофа, Е. П. Андреева, Н. В. Николаева, Труды Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, М., 1953, стр. 294.
27. М. А. Ворсина, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, **17**, 295, 1943.

ON THE NATURE OF THE ADSORPTION LAYERS ON SOLID METAL SURFACES

V. L. Kheifets* and *B. S. Krasikov

(*Leningrad*)

Summary

Based on an extensive experimental material, it has been shown that in the adsorption of surface active compounds on solid electrodes polylayers of incomplete structure may be formed. A comparison of the quantities $\Delta\eta$ and ψ_1 has demonstrated that the formation of such polylayers is the cause of the non-monotonous changes in ψ_1, and hence of the hydrogen overvoltage on increasing the concentration of the surface active compoud in the solution Polylayer adsorption is possible on electrodes with a sufficiently well defined non-uniformity of structure. The data presented here confirms the necessity of accounting for the structure of the double layer in kinetic studies of electrode processes.

ПЛАСТИЧНОСТИ СТАБИЛЬНЫХ И МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗ* ПОЛИМОРФНЫХ ВЕЩЕСТВ

(ДАВЛЕНИЕ ИСТЕЧЕНИЯ NH_4NO_3)

И. А. Лескович

Метод измерения давления истечения начал применяться для изучения азовых равновесий с 1913 г. Н. С. Курнаковым и С. Ф. Жемчужным [1]. Данные по давлению истечения различных фазовых структур представ- ют в настоящее время интерес при изучении новых проблем физико- мической механики [2, 3]. Особую значимость приобретают эти работы, частности, для развития физико-химической теории пластичности [4].

В связи с этим нам представляется целесообразным описать некоторые экспери- нтальные данные по изучению пластичности стабильных и нестабильных модифи- ций полиморфных веществ на примере нитрата аммония методом измерения давления течения.

Из работ [5—8] по изучению давления истечения, сжимаемости и релаксации пряжений некоторых неметаллических веществ следует, что пластичность зна- гельно увеличивается при переходе полиморфного вещества из стабильной моди- кации в метастабильную.

Изучение структурно-фазовых превращений твердых одно- и поликомпонентных стем в зависимости от различного рода факторов позволит более точно трактовать химические, физические и механические свойства.

Известно, например, что химическое взаимодействие веществ в твердом состоянии отекает значительно интенсивнее, если в одном из компонентов, при определенных ловиях температуры и давления, происходит фазовое превращение [9].

Физико-химическими исследованиями выявлено у многих веществ наличие обра- мых и необратимых фазовых превращений. Это особенно распространено среди ор- нических соединений.

Многие полиморфные вещества используются зачастую в производстве изготовле- изделий давлением или заливкой расплава в формы.

Чтобы в достаточной мере правильно оценить пластичность и другие физико-хи- ческие свойства вещества с изменением температуры и состава фазовых структур, акже найти оптимальные условия обработки его давлением, для этого необходимо, я бы в первом приближении, исследовать диаграмму состояния p — T однокомпо- тной твердой системы. Это особенно важно для веществ, обладающих обратимыми зовыми превращениями при давлениях до 10 000—20 000 *кг/см*². Выявление одно- ных областей, пограничных кривых равновесия двух сосуществующих фаз и трой- х точек позволит более точно трактовать максимумы, минимумы или изломы на диа- ммах пластичности, твердости, объемного расширения и др.

ДАВЛЕНИЕ ИСТЕЧЕНИЯ ПОЛИМОРФНЫХ ФАЗ

Основные типы кривых давления истечения описаны в работах Н. С. Курнакова . Ф. Жемчужного [1]. По этим кривым оценивается характер течения твердого тела давлением. В настоящее время указанную классификацию можно дополнить но- видом кривых [8], фиксирующих фазовые переходы полиморфных веществ при лении истечения.

Многие вещества, как уже отмечалось, с изменением температуры и давления об- имо превращаются в твердом состоянии с изменением молекулярных объемов. Мо- ификация, имеющая при заданной температуре и обычном давлении больший моле- лярный объем или обладающая меньшей плотностью, может быть по правилу фаз веденa определенным давлением в другую модификацию с меньшим молекулярным емом и большей плотностью. После снятия давления вещество снова обратимо прев- щается с различной скоростью в исходную структуру, стабильную при данной темпе- ре. Дальнейшее видоизменение структуры протекает при обычном давлении в за- имости от изменения температуры.

---

* Доложено на 3-м Всесоюзном совещании по физико-химическому анализу ИОНХ ИМ Академии наук СССР.

Таким образом полиморфные вещества, подвергаемые обработке давлением при повышенных температурах, многократно структурно видоизменяются. Это оказывает сильное влияние на пластичность вещества при обработке его давлением и на изменение физико-механических свойств изделий готовой продукции.

В работе [8] было показано, что при изучении пластичности полиморфного вещества давлением истечения на кривой автоматической записи фиксируется превращение в виде излома или минимума. Однако при этом следует указать на то, что этот процесс может быть отражен на кривой давления истечения лишь при том условии, если изучаемое вещество предварительно максимально уплотнено до удельного объема, соответствующего данной модификации, а максимум давления истечения выше того давления, при котором протекает фазовый переход.

Этот случай наглядно иллюстрируется на примере давления истечения нитрата аммония, обладающего различными структурными модификациями. На рис. 1 показаны изотермические кривые автоматической записи давления истечения отдельных образцов γ-модификации. Они испытывались при 50° С и скорости деформации 1 *мм/мин*. Данная модификация, имеющая наибольший молекулярный объем, стабильна от 32 до 84° С при обычном давлении.

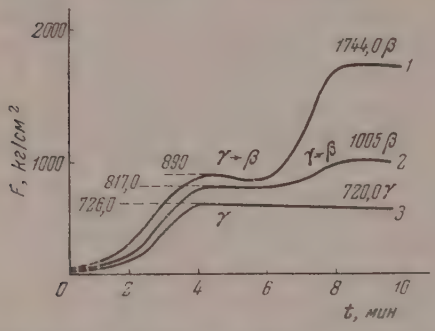


Рис. 1. Кривые давления истечения, фиксирующие фазовый переход нитрата аммония

По Тамману [10], Бриджмену [11] и нашим [12] данным γ-модификация при 50° переходит под давлением ~800 *кг/см²* в низкотемпературную β-модификацию, стабильную от —18 до 32° С при обычном давлении.

Чтобы выявить, при каких условиях на кривых давления истечения фиксируются фазовые превращения NH_4NO_3, нами производились испытания давления истечения в контейнере с постоянным диаметром поршня $D = 10$ *мм* и разными диаметрами выходных отверстий матриц: $d_1 = 2{,}5$ *мм*, $d_2 = 3$ *мм* и $d_3 = 4$ *мм*.

С изменением размеров отверстий матриц при одинаковой величине поршня, естественно, изменяются максимумы давления истечения. Однако необходимо отметить, что при изучении неметаллических веществ следует применять такие соотношения D/d, которые обеспечивают течение вещества с максимальной плотностью. Только при этих условиях можно определять пластичность с фиксацией фазовых переходов полиморфных веществ. Продавливание же неметаллического вещества через матрицу с относительно большим отверстием, когда D/d приближается к единице, приводит к ложному представлению о его пластическом течении. В таком случае вещество может вытекать в рыхлом, порошкообразном виде, а кривая автоматической записи давления истечения будет показывать плавный ход, соответствующий как бы пластическому течению.

При формальном рассмотрении такого вида кривых давления истечения в некоторых случаях хрупким веществам приписывают несвойственную им пластичность. Следует напомнить, что для правильной оценки пластичности неметаллического вещества необходимо обращать внимание как на характер кривой давления истечения, так и на прочность вытекающей струи.

Как показано на рис. 1, верхняя ($D/d_1 = 4$) и средняя ($D/d_2 = 3$) кривые имеют характерные изломы в виде «площадок» 890 и 817 *кг/см²*, отвечающих фазовому превращению NH_4NO_3. Максимумы давления истечения, как видно из этих кривых, достигаются соответственно при 17

1005 *кг/см²*. Указанные изломы свидетельствуют, что нитрат аммония при 50° С и давлении выше 800 *кг/см²* структурно видоизменяется, превращаясь в низкотемпературную β-модификацию с уменьшением молекулярного объема.

Так как данный процесс превращения протекает во времени при постоянном давлении, то при указанной скорости деформации на кривых давления истечения вследствие релаксации напряжений образовались площадки. Эти участки на кривых давления истечения являются по форме аналогичными участкам на кривых охлаждения и кристаллизации расплава каких-либо чистых веществ, когда от начала кристаллизации до полного затвердевания температура гетерогенной смеси остается постоянной, и на кривых, следовательно, фиксируются характерные «площадки» (см. Правило фаз Финдлея [13]).

Однако формы кривых давления истечения для других полиморфных веществ в ряде случаев могут быть различны, в зависимости от характера фазового перехода и скорости деформации.

Нижняя кривая рис. 1 ($D/d_3 = 2{,}5$) плавно переходит в прямую при 20 *кг/см²*, соответствующую пластическому течению NH_4NO_3, без изменения фазовой структуры.

Таким образом изотермические кривые на рис. 1 показывают, что в зависимости от изменения деформируемого усилия полиморфные вещества в одних случаях изменяют фазовую структуру в процессе давления истечения, а в других остаются без изменения (нижняя кривая, рис. 1). Все зависит от того, при каких условиях температуры и давления производится деформация на сжатие полиморфного вещества.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПЛАСТИЧНОСТЬ ПОЛИМОРФНЫХ ВЕЩЕСТВ

Известно, что с давлением истечения непосредственно связаны технологические процессы прокатки, штамповки металлов и их сплавов.

Поэтому первоначальные исследования температурной зависимости давления истечения были предприняты с легкоплавкими металлами [14, 15], а затем и с тугоплавкими [16]. В настоящее время накоплен обширный экспериментальный материал по изучению пластичности металлов и сплавов. Однако в ряде случаев аномальный ход кривых температурной зависимости давления истечения не имеет достаточно точного объяснения. Это, по-видимому, обусловлено тем обстоятельством, что в литературе почти отсутствуют прямые указания на структурно-фазовые превращения веществ, протекающие в процессе пластической деформации при изменении температуры и давления. Между тем фазовые превращения для ряда веществ при давлении истечения могут иметь место; в частности, этого можно ожидать среди легкоплавких неметаллических веществ, обладающих сравнительно низкими температурами фазовых переходов и подвергающихся деформации при высоких давлениях.

В случае пластической деформации обратимые структурные превращения легко выявляются анализом при сопоставлении кривой температурной зависимости давления истечения с диаграммой фазового равновесия $p - T$ исследуемого полиморфного вещества. Отметим при этом, что число изученных диаграмм фазовых равновесий полиморфных веществ, к сожалению, крайне ограничено. Поэтому только в некоторых случаях практически оказывается возможным произвести подобные сравнения.

В настоящей статье мы рассмотрим свои данные по температурной зависимости пластичности нитрата аммония в соответствии с диаграммой фазового равновесия $p—T$ [11, 12].

На рис. 2 показаны: кривая *1* давления истечения порошкообразного NH_4NO_3, выкристаллизованного из растворителя, и кривая *2* давления истечения образца, закристаллизованного из расплава и раздробленного на мелкие кусочки. Предварительно образцы брикетировались прессованием. Обе кривые температурной зависимости пластичности разных образцов NH_4NO_3 имеют в точке фазового превращения при 32° С характерные изломы. Весьма существенным является тот факт, что быстро закристаллизованный и охлажденный до —15° С (закаленный) нитрат аммония увеличил пластичность или понизил давление истечения почти в 3 раза (кривая *2*), по сравнению с порошкообразным, неплавленным образцом (кривая *1*). Быстро затвердевший нитрат аммония при кристал-

лизации из расплава, или подвергавшийся закалке, может находиться довольно продолжительное время в метастабильном состоянии при комнатной температуре в отсутствие доступа влаги. Контактирование NH_4NO_3 в метастабильной форме с влагой (при открытом хранении) значительно ускоряет его переход.

Исследования термограмм кривых нагревания и охлаждения сухого, неплавленного NH_4NO_3 показывают резкие смещения температурных точек фазовых переходов как при нагревании, так и при охлаждении. Содержание влаги от 0,03 вес. % оказывает влияние на нормальные фазовые переходы при 32, 84 и 125° С. В то же время указанное содержание влаги не влияет на глубокое переохлаждение и перегрев фазовых переходов при —18° С. В наших опытах наблюдалось, что у затвердевшего из расплава NH_4NO_3 весом 50 *г* высокотемпературная γ-модификация, переохлажденная до 15° С, превращалась в стабильную β-модификацию при открытом хранении в продолжении 3—4 час. Это время не является строго фиксированным, так как оно зависит от многих факторов, которые нами не изучались. Мы исследовали только изменения пластичности NH_4NO_3 при переходе его из метастабильного в стабильное состояние. Этот процесс превращения во времени выражен изотермическими кривыми давления истечения *1* и *2* рис. 3 при 15°, где по оси абсцисс отложено время, а по оси ординат — значения давления истечения в *кг/см*².

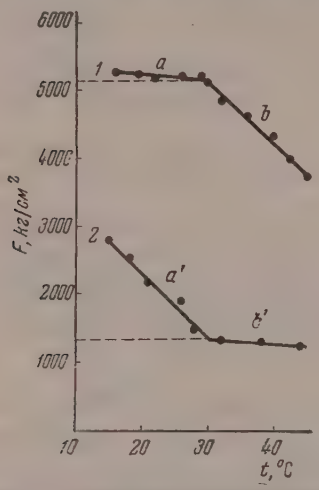


Рис. 2. Политермы давления истечения: *1* — порошкообразного и *2* — плавленного нитрата аммония

Кривая *1* рис. 3 отвечает давлению истечения NH_4NO_3, медленно закристаллизованного из расплава и охлажденного до 15° С. Кривая *2* с минимумом отвечает образцу, быстро закристаллизованному и охлажденному до —25° С. Эти кривые показывают, что различная скорость охлаждения расплава обусловила различную степень метастабильности твердого вещества. Соответственно этому образцы приобрели различную степень пластичности.

В первом случае, при медленном охлаждении, основная масса NH_4NO_3 успевала перейти в стабильную β-форму, и лишь небольшая ее часть осталась в метастабильной γ-форме. Из хода кривой *1* видно, что полный переход вещества в стабильную форму продолжался 3—4 часа. Далее давление истечения достигло такой величины, которая соответствует неплавленному порошкообразному стабильному NH_4NO_3 (кривая *1* рис. 2). Во втором случае, при быстром охлаждении, превращение протекало значительно сложнее. Полный переход в стабильную форму при доступе влаги завершился приблизительно через 16 час.

Кривые *1* и *2* рис. 3 показывают, что переход метастабильной γ-формы в стабильную β-форму NH_4NO_3 сопровождается увеличением давления истечения, т. е. повышением сопротивляемости вязко-пластическому течению.

Таким образом, из политермических кривых давления истечения *1* и *2* рис. 2 и изотермических кривых *1* и *2* рис. 3 следует, что нитрат аммония, приведенный закалкой в метастабильное состояние, обладает более повышенной пластичностью, чем его незакаленная стабильная форма.

Такого рода эффекты наблюдались в ряде случаев с другими неметаллическими веществами [1]. Когда в результате искусственного и естественного старения вещества приобретают более равновесное состояние

о некоторые из них теряют пластичность при комнатной температуре становятся хрупкими.

В работе [5] политермические кривые давления истечения *1* и *2* рис. 2 ыли нами описаны без сопоставления с диаграммой фазового равновесия —*T* NH_4NO_3. Это привело к некоторой неточности в трактовке механизма азовых переходов данного вещества при давлении истечения.

Прежде всего, следует обратить внимание на то, что кривые давления стечения *1* и *2* рис. 2 для порошкообразного (стабильного) и плавленного метастабильного) NH_4NO_3 показывают не только значительное изменение пластичности, но имеют также различный ход. Последнее, по-видимому, аходится в полной зависимости от изменения механизма структурно-фазовых превращений.

Участок *a* кривой *1* (рис. 2) отвечает изменению пластичности от температуры стабильной β-модификации. Выше 32° С нитрат аммония переодит при обычном давлении в γ-модификацию. С первого взгляда представляется, вне анализа фазового авновесия, что участок *b* выражает обою пластичность γ-модификации. Однако это не так, γ-модификация ыше 800 *кг/см*² при 50° превращается в низкотемпературную β-модификацию [12, 13]. Из кривой *1* видно, то течение NH_4NO_3 выше 32° С происходило при давлениях 3000—5000 *г/см*². При таких условиях деформации γ-модификация могла легко ерейти в β-модификацию. Таким образом, мы фактически измеряли ластичность не двух β- и γ-модификаций, а лишь одной β-модификации при различных состояниях равновесия. Это оказало влияние на излом ривой и резкое увеличение пластичности. Из кривой *1* видно, что угловой оэффициент давления истечения на частке *a* равен —14 *кг/см*² град., а на участке *b* — 93 *кг/см*² град.

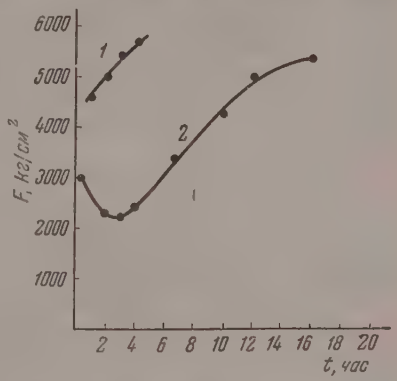


Рис. 3. Кривые изменения пластичности нитрата аммония во времени: *1* — для охлажденного образца из расплава до 15° и *2* — охлажденного до — 25°

При быстром охлаждении закристаллизованного из расплава NH_4NO_3 -модификация сильно переохлаждается и не успевает при данной скорости хлаждения перейти в β-модификацию. γ-Модификация довольно продолительное время остается в метастабильном состоянии при комнатной емпературе. Переход NH_4NO_3 в стабильное равновесное состояние скоряется влагой, термообработкой и механическим воздействием. В метастабильном состоянии нитрат аммония проявляет высокую пластичность, ак это показывает кривая *2* рис. 2. По форме кривая *2* представляет обою некоторую противоположность хода кривой *1* для стабильного NH_4NO_3. Иначе говоря, кривая *2* по своему виду расположена так, как ели бы кривая *1* в точке излома была бы повернута на 180°.

Этот случай подтверждается тем, что угловые коэффициенты политермы авления истечения *2* равны на участке *a'* — 98 *кг/см*²град., а на участке — 12 *кг/см*²град. Из сопоставления кривых *1* и *2* рис. 2 видно, что порядок величин угловых коэффициентов давления истечения приблизительно авен на участках *a'* и *b'* и на участках *a'* и *b*.

Так как давление истечения при температурах от 15 до 45° С осуществлялось выше 1200 *кг/см*², то γ-модификация в метастабильном состоянии до 32° С, и в стабильном—выше 32° С могла под давлением, очевидно, переходить в β-модификацию.

Следовательно, экспериментальные политермические кривые давле-

ния истечения *1* и *2* рис. 2 и кинетические кривые *1* и *2* рис. 3 показывают, что в нитрате аммония при термической обработке и механическом воздействии происходят сложные структурно-фазовые превращения, оказывающие существенное влияние на его пластичность.

СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМОРФНЫХ ФАЗ

Новые кристаллохимические представления позволяют более обоснованно подойти к выбору тех или иных добавок, стабилизирующих отдельные модификации полиморфных веществ. Согласно этой теории, стабилизация может быть эффективной в случае, если один, два или три параметра решеток примесей являются близкими к параметрам решеток соответствующих модификаций основного компонента.

Хокарт и Матье-Сико [17] стабилизировали нитрат аммония различными добавками в количестве 1—2% при совместном расплавлении или растворении. Они изучили ряд стабилизирующих веществ и указали, что стабилизированные отдельные модификации нитрата аммония могут сохраняться при комнатной температуре довольно долго только в отсутствие влаги. Следует отметить, что указанные добавки не избавляют нитрат аммония от гигроскопичности. Поэтому такая стабилизация для хранения NH_4NO_3 в обычных условиях практически не приводит к существенному результату.

Нами [18] изучалась система NH_4NO_3 — $(NH_4)_2SO_4$ до 12 мол. % $(NH_4)_2SO_4$. Сульфат аммония растворяется в расплаве нитрата аммония с образованием твердых растворов. Это оказало существенное влияние на смещение температурных точек фазовых переходов при обычном и повышенных давлениях.

В соответствии с правилами Н. С. Курнакова твердые растворы этой системы повышали в 2—3 раза значения давления истечения. В области метастабильного состояния сплавов имела место аномалия хода политермических кривых давления истечения. После термообработки сплавы были приведены в более равновесное состояние, и политермические кривые давления истечения показали закономерный ход.

Таким образом можно предполагать, что получение смесей на основе твердых растворов позволит расширить или сузить температурные области существования стабильных фаз. Смещение точек фазовых переходов основного компонента в сторону повышения или понижения температуры, по-видимому, зависит от того, имеет ли примесь с ним общий катион или анион.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что при изучении давления истечения в ряде случаев могут иметь место структурно-фазовые превращения в полиморфных веществах, которые фиксируются на кривых автоматической записи давления истечения в виде площадок, изломов и минимумов, в зависимости от характера превращения и скорости деформации.

2. Рассмотрение экспериментальных данных по изучению пластичности нитрата аммония и литературных данных по пластичности других веществ показывает, что вещества, приведенные в метастабильное состояние, обладают в несколько раз большей пластичностью, чем их стабильные формы.

3. В случае изменения фазовой структуры вещества в зависимости от влияния температуры и давления, пластичность его отдельных модификаций может быть точно оценена при сопоставлении изотермических и политермических кривых давления истечения с диаграммой состояния p — t однокомпонентной системы.

Академия наук СССР
Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Москва

Поступила
10.II.1956 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный, Изв. СПб. политехн. ин-та. 19(2), 323, 1913.
2. П. А. Ребиндер, Доклады на VI съезде физиков, М., 1928; Журн. техн. физики, 7/8, 332, 1932; Вестн. АН СССР, 8—9, 5, 1940.
3. В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер и В. Г. Карпенко, Влияние поверхностно-активной среды на процессы деформации металлов, Изд-во АН СССР, Москва, 1954.
4. С. И. Губкин, Журн. неорг. химии, 1, 6, 1334, 1956.
5. И. А. Лескович, ДАН, 79, 257, 1951.
6. И. А. Лескович, ДАН, 91, 295, 1953.
7. И. А. Лескович, Изв. СФХА, 25, 134, 1954.
8. И. А. Лескович, ДАН, 88, 833, 1953.
9. I. H. Boer, P. Zwietering, Chem. Weckbl., 49, 269, 1953; РЖХим., 5, 53, 7187, 1955.
0. G. Tammann, Zs. phys. Chem., 82, 172, 1913.
1. P. W. Bridgman, Proc. Phys. Soc., 41, 352, 1928/1929.
2. И. А. Лескович, ДАН, 85, 595, 1952; Журн. физ. химии, 28, 2255, 1954.
3. А. Финдлей, Правило фаз и его применение, ОНТИ, Москва, 1935, стр. 112.
4. Jänecke, Metallyrgie, 8, 68, 1911.
5. В. П. Шишокин, Журн. прикл. химии, 2, 663, 1929.
6. С. И. Губкин, Теория течения металлического вещества, ОНТИ, М.—Л., 1935.
7. «Новые исследования по кристаллографии и кристаллохимии». Сборник II, ИИЛ, М., 1950, стр. 28.
8. И. А. Лескович, ДАН, 104, 249, 1955.

ON THE PLASTICITY OF STABLE AND METASTABLE PHASES OF POLYMORPHOUS SUBSTANCES

I. A. Leskovich

(*Moscow*)

Summary

The paper presents experimental data on the flow stress of polymorphous phases of mmonium nitrate. A change has been found to take place in the plasticity of a substance ndergoing transformation from a metastable to a stable state. A new type of low stress curve has been demonstrated in allotropic transformation.

ОБЩИЕ ФОРМУЛЫ ДЛЯ НАХОЖДЕНИЯ РЕФРАКЦИЙ, ЭНТРОПИЙ И ТЕПЛОТ ОБРАЗОВАНИЯ АЛКАДИЕНОВ И СУЛЬФИДНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

П. Г. Маслов

Расчет молекулярных рефракций можно производить различными методами [1—4]. Детально анализируя данные для молекулярных рефракций алкадиенов и серусодержащих органических соединений, приведенных в [4], мы получили общие формулы для определения молекулярных рефракций R_D алкадиенов; 3-алкантиолов, 3-тиаалканов, 4-тиаалканов и 1-тиаалкилбензолов при 20° и 25° С, соответственно. Предложенные формулы имеют следующий вид:

для алкадиенов при 20° С

$$R_D = \left[2{,}615 + 0{,}242\,\delta \sin\frac{\varphi}{2} + 4{,}59\,m_1 + 4{,}29\,m_2 - 0{,}86\,k_1 - 1{,}42\,k_2 - 0{,}6\,(\sigma - 1)\right] + 4{,}635\,z\,(z \geqslant 3); \quad (1)$$

при 25° С

$$R_D = \left[2{,}629 + 0{,}242\,\delta \sin\frac{\varphi}{2} + 4{,}28\,m_2 - 0{,}854\,k_1 - 1{,}553\,k_2 - 0{,}6\,(\sigma - 1) + 4{,}58\,m_1\right] + 4{,}635\,z\,(z \geqslant 3); \quad (2)$$

для 3-алкантиолов: при 20° С

$$R_D = 9{,}785 + 4{,}635\,n\,(n \geqslant 2); \quad (3)$$

при 25° С

$$R_D = 9{,}795 + 4{,}635\,n\,(n \geqslant 2); \quad (4)$$

для 3-тиалалканов: при 20° С

$$R_D = 10{,}04 + 4{,}635\,n\,(n \geqslant 2); \quad (5)$$

при 25° С

$$R_D = 10{,}05 + 4{,}635\,n\,(n \geqslant 2); \quad (6)$$

4-тиаалканов: при 20° С

$$R_D = 10{,}03 + 4{,}635\,n\,(n \geqslant 2); \quad (7)$$

при 25° С

$$R_D = 10{,}04 + 4{,}635\,n\,(n \geqslant 2); \quad (8)$$

для 1-тиаалкилбензолов: при 20° С

$$R_D = 35{,}145 + 4{,}635\,z\,(z \geqslant 2); \quad (9)$$

при 25° С

$$R_D = 35{,}205 + 4{,}635\,z\,(z \geqslant 2). \quad (10)$$

В формулах (1) и (2) k_1 — число пар двойных связей С = С, имеющих общий атом углерода; k_2 — число пар двойных связей С = С, разделенных двумя и более связями С — С в основной углеродной цепочке молекулы; так, в 2,3-алкадиенах $k_2 = 0$ и $k_1 = 1$, в 1,5-алкадиенах, напротив, $k_2 = 1$, а $k_1 = 0$; φ — угол поворота связей С = С из исходного цис-положения

в транс- или транс-транс-положения; принято, что в цис- или цис-цис-конфигурациях молекул угол $\varphi = 0$; δ — число поворотов связей $C = C$ вокруг оси, проходящей через простую связь $C - C$, из цис- или цис-цис- в транс- или цис-транс, транс-транс-положения; например, в молекулах транс-2-транс-4-алкадиенах $\varphi = \pi$, но $\delta = 2$ и т. д.; m_1 — число метильных групп в молекуле, заместивших атомы водорода у второго и предпоследнего атомов углерода основной углеродной цепи алкадиенов; m_2 — число метильных групп, заместивших атомы водорода, принадлежащие остальным атомам углерода цепи алкадиена; σ — наименьший номер атома углерода, от которого начинается двойная связь $C = C$; z — число атомов углерода в неразветвленном алкадиене; например, у всех пентадиенов $z = 5$, у гексадиенов $z = 6$ и т. п.

В соотношениях (3) — (10) z — число атомов углерода в линейной углеродной цепочке $C - C - C \ldots$ или число метиленовых групп в ней; n — число атомов углерода в молекуле соединения.

Формулы (1) и (2) дают возможность находить значения R_D с весьма удовлетворительной точностью. В табл. 1 сопоставлены значения R_D для ряда алкадиенов, вычисленных по формулам (1) и (2) с соответствующими величинами из [4]. В той же таблице приведены величины для некоторых других алкадиенов; они предлагаются впервые. Средняя точность приведенных в таблице значений R_D порядка 0,8%, если принять данные [4] за истинные.

В соответствии с нашей методикой формулы (3) и (4) составлены на основании величины молекулярной рефракции для 3-пентантиола, формулы (5) и (6) — по величине R_D для 3-тиагептана, 3-тиагексана и 3-тиапентана, формулы (7) и (8) — по величине R_D для 4-тиагептана и, наконец, формулы (9) и (10) — по величине молекулярной рефракции для 1-тиабутилбензола, приведенных в [4]. Данных для R_D других представителей указанных гомологических рядов сульфидных соединений в литературе, по-видимому, нет.

Таким образом, формулы (3) — (10) дают возможность определить R_D многих серусодержащих соединений, для которых еще нет сведений; при этом точность расчета R_D — порядка 0,1—0,3%. Оценивая точность наших формул, мы приняли абсолютную погрешность R_D в [4], равной $\pm 0{,}01$, среднюю абсолютную погрешность R_D, отнесенную к группе CH_2, $\pm 0{,}003$; следовательно, по нашим формулам абсолютная погрешность R_D будет $(0{,}01 + 0{,}003\,n)$. Результаты вычислений молекулярных рефракций для некоторых 3-тиаалканов, 4-тиаалканов, 1-тиабутилбензолов и 3-алкантиолов также приведены в табл. 1

Опираясь на известные величины стандартных энтропий для газообразных $S^0_г$ и жидких $S^0_ж$ 3-тиапентана [6], 2-тиабутана [7], этантиола [8] и пентантиола [9], получены общие формулы для определения энтропии практически для подавляющего большинства r-тиаалканов и r-алкантиолов ($r = 1, 2, 3, 4, 5$) при 298,16° К; эти закономерности имеют следующий вид:

для газообразной фазы

$$S^0_г = 52{,}63 - (r - 1)\,0{,}955 + 9{,}31\,n\,(n \geqslant 3), \qquad (11)$$

для жидкой фазы

$$S^0_ж = 34{,}98 - (r - 1)\,0{,}955 + 7{,}84\,n\,(n \geqslant 3). \qquad (12)$$

Здесь n имеет тот же смысл, что и выше.

На основании величины энтропии 3,4-дитиагексана из [10] легко получить формулу для определения энтропии $S^0_г$ газообразных 3,4-дитиаланов при 298,16° К

$$S^0_г = 61{,}75 + 9{,}31\,n\,(n \geqslant 3). \qquad (13)$$

Таблица 1

Молекулярные рефракции некоторых алкадиенов, 3-алкантиолов, 3-тиа-, 4-тиаалканов и 1-тиаалкилбензолов при 25° С, вычисленных по нашим формулам и по данным из [4]

Соединение	Расчет по ф-ле (2)	Данные из [4]	Разница, Δ
Алкадиены			
1,2-Пентадиен	24,95	24,950	0,000
1-цис-3-Пентадиен	25,804	25,804	0,000
1-транс-3-Пентадиен	26,046	26,046	0,000
1,4-Пентадиен	24,251	24,367	—0,116
2,3-Пентадиен	24,394	25,246	—0,852
2-Метил-1,3-бутадиен	25,749	25,425	+0,324
1-цис-3-Гексадиен	30,44	30,6	—0,160
1-транс-4-Гексадиен	30,68	30,6	+0,08
2,3-Гексадиен	28,985	29,0	—0,015
Цис-2-цис-4-Гексадиен	29,84	30,7	—0,860
Транс-2-транс-4-Гексадиен	30,320	30,7	—0,380
3-Метил-1,2-пентидиен	29,24	29,4	—0,160
4-Метил-1,2-пентадиен	29,54	29,6	—0,060
2-Метил-1-транс-3-пентадиен	30,626	30,5	+0,126
4-Метил-1,3-пентадиен	30,384	30,8	—0,416
2-Метил-1,4-пентадиен	28,831	29,0	—0,169
2-Метил-2,3-пентадиен	28,974	29,6	—0,626
2,3-Диметил-1,3-бутадиен	30,33	29,75	+0,580
4-Метил-1,2-пентадиен	29,53		
2,3-Диметил-1,4-гексадиен	37,862		
2-Метил-1,3-гептадиен	39,65		
2,4-Диметил-1-цис-3-гептадиен	43,94		
2,4-Диметил-1,5-октадиен	46,74		
3,5-1-цис-3-Нонадиен	52,92		

Соединение	Расчет по ф-ле (4)	Данные из [4]
3-Алкантиол		
3-Бутантиол	28,34	
3-Пентантиол	32,97	32,97
3-Гексантиол	37,60	
3-Гептантиол	42,24	
3-Октантиол	46,88	
3-Нонантиол	51,51	
3-Декантиол	56,14	
3-Ундекантиол	60,78	
3-Пентадекантиол	79,32	
3-Тиаалканы	**Расчет по ф-ле (6)**	
3-Тиапропан	19,32	
3-Тиабутан	23,96	
3-Тиапентан	28,59	28,60
3-Тиагексан	33,22	33,22
3-Тиагептан	37,86	37,86
3-Тиаоктан	42,50	
3-Тианонан	47,13	
3-Тиапентадекан	74,94	
На группу CH_2	**4,635**	

Соединение	Расчет по ф-ле (8)	Данные из [4]
4-Тиаалканы		
4-Тиабутан	23,94	
4-Тиапентан	28,58	
4-Тиагексан	33,22	
4-Тиагептан	37,85	37,85
4-Тиаоктан	42,48	
4-Тианонан	47,12	
4-Тиадекан	51,76	
4-Тиаундекан	56,39	
4-Тиапентадекан	74,93	
1-Тиаалкилбензолы	**Расчет по ф-ле (10)**	
1-Тиаэтилбензол	39,84	39,45
1-Тиапропилбензол	44,48	44,25
1-Тиабутилбензол	49,11	49,11
1-Тиапентилбензол	53,74	
1-Тиагексилбензол	58,38	
1-Тиагептилбензол	63,02	
1-Тиаоктилбензол	67,65	
1-Тианонилбензол	72,28	
1-Тиапентадецилбензол	109,10	
На группу CH_2	**4,635**	

Таблица 2

Стандартные энтропии и теплоты образования некоторых газообразных и жидких 2-тиа-, 3-тиа-, 3,4-дитиаалканов и 1-алкантиолов при 298,16° К

1-Алкантиолы	$S^0_{газ}$		$S_{жидк}$		3-Тиалканы	$S^0_{газ}$		$S_{жидк}$		3-тиаалканы	$\Delta H^0_{газ}$	
	Расчет по ф-ле (11)	Данные из [9]	Расчет по ф-ле (12)	Данные из [9]		Расчет по ф-ле (11)	Данные из [6]	Расчет по ф-ле (12)	Данные из [6]		Расчет по ф-ле (14)	Данные из [4]
1-Этантиол	71,25	70,77	50,66		3-Тиабутан	78,65		64,43	64,43	3-Тиабутан	30,4	
1-Пропантиол	80,56		58,50		3-Тиапентан	87,96	87,96	72,27		3-Тиапентан	35,3	35,3
1-Бутантиол	89,87		66,34		3-Тиагексан	97,27		80,11		3-Тиагексан	40,2	
1-Пентантиол	99,18	99,18	74,18	74,18	3-Тиагептан	106,58		87,95		3-Тиагептан	45,2	
1-Гексантиол	108,49		82,02		3-Тиаоктан	115,89		95,79		3-Тиаоктан	50,1	
1-Гептантиол	117,80		89,86		3-Тианонан	125,20		103,63		3-Тианонан	55,0	
1-Октантиол	127,11		97,70		3-Тиадекан	134,51		111,47		3-Тиадекан	59,9	
1-Нонантиол	136,42		105,54									
										На группу CH_2	4,926	

2-Тиаалканы	$S^0_{газ}$		$S^0_{жидк}$		3,4-Дитиаалканы	$S^0_{газ}$		3-Тиаалканы	$-\Delta H^0_{жидк}$	Данные из [5]
	Расчет по ф-ле (11)	Данные из [7]	Расчет по ф-ле (12)	Данные из [7]		Расчет по ф-ле (13)	Данные из [10]			
2-Тиабутан	79,60	79,62	57,54	57,14	3,4-Дитиапентан	89,68		3-Тиабутан	22,4	
2-Тиапентан	88,92		65,38		3,4-Дитиагексан	98,99	98,99	3-Тиапентан	28,5	28,5
2-Тиагексан	98,22		73,22		3,4-Дитиагептан	108,30		3-Тиагексан	34,6	
2-Тиагептан	107,54		81,06		3,4-Дитиаоктан	117,61		3-Тиагептан	40,7	
2-Тиаоктан	116,84		88,90		3,4-Дитианонан	126,92		4-Тиаоктан	46,8	
2-Тианонан	126,16		96,74		3,4-Дитиадекан	136,23		3-Тианонан	52,9	
2-Тиадекан	135,46		104,58		3,4-Дитиаундекан	145,54		3-Тиадекан	59,0	
На группу CH_2	9,31		7,84		На группу CH_2	9,31		На группу CH_2	6,106	

В табл. 2 приведены значения $S^0_г$ и $S^0_ж$ для некоторых из 2-тиа-, 3-тиаалканов и 1-алкантиолов; часть из них сопоставлена с опытными значениями из [6—9]; как видно, согласие весьма хорошее. В среднем точность расчета $S^0_г$ и $S^0_ж$ по формулам (11) — (13) равна 0,5%, так как, с учетом точности в [5, 6, 9], абсолютная средняя ошибка в определении энтропии равна $\pm(0{,}25 + 0{,}006\,n)$.

Наконец, таким же путем были получены общие приближенные соотношения для определения стандартных теплот образования газообразных и жидких 3-тиаалканов из простых веществ при 298,16° К, а именно:

$$-\Delta H^0_{f\,(г)} = (15{,}596 + 4{,}296\,n)\ \textit{ккал / моль}; \qquad (14)$$

$$-\Delta H^0_{f\,(ж)} = (4{,}076 + 6{,}106\,n)\ \textit{ккал / моль}. \qquad (15)$$

Из (14) и (15) следует, что для теплот испарения 3-тиаалканов можно предложить формулу:

$$-\Delta H^0_{исп} = (-11{,}20 + 1{,}18\,n)\ \textit{ккал / моль}. \qquad (16)$$

По соотношениям (14) — (16) можно находить лишь приближенные значения для теплот образования, но с достаточной для техники точностью.

ВЫВОДЫ

1. Предложены общие приближенные формулы для определения молекулярных рефракций при 20 и 25° С для алкадиенов и их метильных замещенных, 3-тиаалканов, 3-алкантиолов, 4-тиаалканов и 1-тиаалкилбензолов. Средняя точность определения R_D алкадиенов порядка 0,8%, остальных соединений — 0,1—0,3%.

2. Получены закономерности для нахождения энтропии газообразных и жидких r-тиаалканов и r-алкантиолов (r = 1, 2, 3, 5, 5), а также энтропии $S_г^0$ 3,4-диатиаалканов с точностью порядка 0,5%.

3. Предложена общая формула для определения приближенных величин теплот образования газообразных и жидких 3-тиаалканов, а также теплот испарения этих соединений.

Поступила
24.IV.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Татевский, «Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах», стр. 301, 1953, МГУ.
2. П. Г. Маслов, Диссертация, МГПИ им. Ленина, 1953; Журн. физ. хим. 27, вып. 2, 237, 1953.
3. П. Г. Маслов, Журн. прикл. хим., 26, 543, 1953; 28, 330, 1955.
4. F. D. Rossini, K. S. Pitzer, R. L. Arnett, R. M. Braun, G. G. Pimentel «Selected values of physical a. thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds», publ. A. P. I. carn. press C.I.I., Pittsburgh, Pennsylvania, 1953.
5. W. B. Pirson a. G. G. Pimentel, J. Am. Chem. Soc., 75, 532, 1953.
6. D. W. Scott, H. L. Finke, W. N. Hubbard, J. P. McCullough, G. D. Oliver, M. E. Gross, C. Katz, K. D. Williamson, Cuy Waddington and H. M. Huffman, J. Am. Chem. Soc., vol. 74, № 18, 4656, 1952.
7. D. W. Scott, H. L. Finke, W. N. Hubbard, J. P. McCullough, G. D. Oliver, M. E. Gross, K. D. Williamson, Guy Waddington a. H. M. Huffman, J. Am. Chem. Soc., 73, 261, 1951.
8. J. P. McCullough, D. W. Skott, H. L. Finke, M. E. Gross, K. D. Williamson, R. E. Pennington, Cuy Waddington a. H. M. Huffman, J. Am. Chem. Soc., 74, 2801, 1952.
9. H. L. Finke, D. W. Scott, M. E. Gross, Guy Waddington a. H. M. Huffman, J. Am. Chem. Soc., 74, 2804, 1952.
10. D. W. Scott, H. L. Finke, J. P. McCullough, M. E. Gross, R. E. Pennington a. Cuy Waddington, J. Am Chem. Soc., 74, 2478, 1952.

GENERAL FORMULAS FOR THE REFRACTIONS, ENTROPIES AND HEATS OF FORMATION OF ALKYL DIENES AND ORGANIC SULFIDES

P. C. *Maslov*

(*Leningrad*)

Summary

General formulas have been proposed for the approximate determination of the olecular refractions R_0 at 20 and 25° C of alkadienes and their methyl derivatives and 3-thiaalkanes, 3-alkanethiols, 4-thiaalkanes and 1-thiaalkane benzenes. e formulas are in very good agreement with experiment, the precision for the former oup of compounds averaging of the order of 0.8% and of the latter 0.1—0.3%.

General expressions have been obtained for computing the entropies of gaseous ($S°_g$) d liquid ($S°_l$) r-thiaalkanes and r-alkanethiols ($r = 1, 2, 3, 4, 5$), as well as the tropies $S°_g$ of 3, 4-dithiaalkanes with a precision of the order of 0.1—0.3%.

Finally general formuellas have been proposed for the determination of the heats of mation and vaporisation of gaseous and liguid 3-thiaalkanes.

ВЛИЯНИЕ БОРНОЙ КИСЛОТЫ НА КАТОДНУЮ ПОЛЯРИЗАЦИЮ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ

З. А. Соловьева и О. А. Абраров

При электроосаждении металлов группы железа часто применяют элет тролиты с добавками буферирующих веществ, в частности борной кислоты Однако роль этих добавок, вводимых в значительных количествах (д 0,5 *моль/л*), в процессе электроосаждения металла изучена очень мал Обнаружено, что наличие H_3BO_3 в растворе $NiSO_4$ существенно снижа pH гидратообразования $Ni(OH)_2$ [1]. Известно также, что H_3BO_3 значи тельно уменьшает степень повышения pH прикатодного слоя при элет троосаждении никеля из сернокислых растворов [2]. О влиянии же H_3BO на скорость протекания катодного процесса в литературе отсутствуют ка кие-либо данные.

В настоящей статье приводятся результаты исследования различны количеств H_3BO_3 на протекание катодного процесса, в частности на ка тодную поляризацию, при электроосаждении кобальта и никеля из рас творов их простых солей в широком интервале pH.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катодная поляризация изучалась осциллографическим методом сня тия кривых $\eta - t$ [3]. Измерение потенциалов производилось проти нормального водородного электрода. Подробнее методика описана в пр дыдущей статье [4].

Влияние H_3BO_3 исследовалось в 1 *N* растворах $CoCl_2$, $CoSO_4$ $NiSO_4$ при различных pH раствора, температурах и плотностях ток

В случае электроосаждения кобальта введение в электролит H_3BO в малых количествах (до 0,1 *моль/л*) не влияет на протекание катодно процесса. При повышении концентрации до 0,4—0,5 *моль/л*, котор обычно применяется для буферирования растворов, кобальтовые осад получаются темнее по цвету, а катодная поляризация при определенны pH раствора и температурах значительно повышается.

На рис. 1 представлены кривые изменения величины катодной пол ризации кобальтового электрода в зависимости от pH растворов 1 *N* CoCl содержащих различные количества H_3BO_3, полученные при температу 25° С и плотности тока 10 mA/*см*². Из рисунка видно, что в области pH = 1,5—2,5, H_3BO_3 не меняет величины катодной поляризации кобальт а при значениях pH больше 2,5, где катодная поляризация значитель снижена по сравнению с более кислыми растворами $CoCl_2$ без добав H_3BO_3, происходит постепенное повышение величины катодной поляр зации по мере возрастания концентрации H_3BO_3 (например, для концен рации H_3BO_3 0,7 *моль/л* и pH = 4 поляризация возрастает на 100 mV При этом интересно отметить, что повышение поляризации начинает с концентрации 0,2 *моль/л* H_3BO_3, а меньшие количества не влияют величину поляризации кобальтового электрода.

Аналогичное влияние оказывает H_3BO_3 и при электроосаждении к бальта из раствора 1 *N* $CoSO_4$ (рис. 2).

При электроосаждении никеля борная кислота также повышает в личину катодной поляризации в области pH = 3—5, но влияние на

ется с очень малых концентраций H_3BO_3. Из представленных на рис. 3 ивых видно, что при концентрации H_3BO_3 0,01 *моль/л* уже происходит повышение величины катодной поляризации никелевого электрода по равнению с раствором без добавки (на 40 mV для pH = 4,5), а при кон-нтрации 0,1 *моль/л* поляризация повышается почти на 200 mV. Дальйшее повышение концентрации H_3BO_3 в растворе повышает катодную оляризацию Ni в гораздо меньшей степени. Следовательно, при элекоосаждении Ni величина катодной поляризации довольно резко возстает при повышении концентрации H_3BO_3 до 0,1 *моль/л*, гораздо

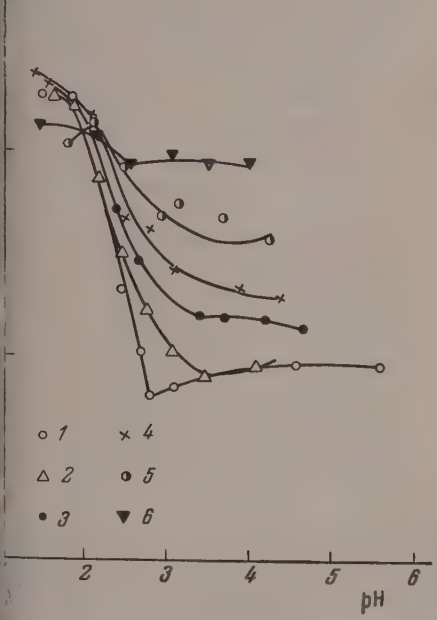


Рис. 1

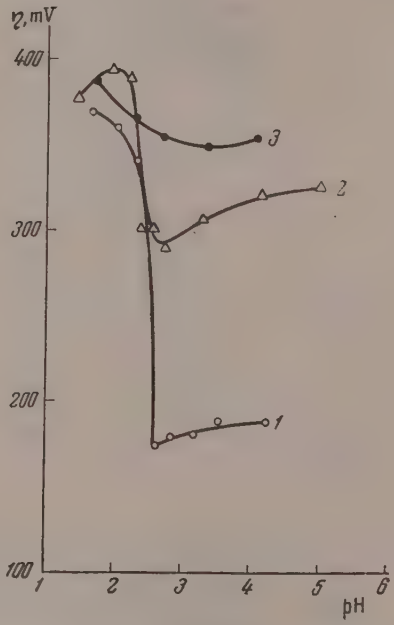


Рис. 2

. 1. Влияние борной кислоты на катодную поляризацию при выделении Co из раоров 1 *N* $CoCl_2$ при $i_к$ = 10 mA/*см*², концентрация H_3BO_3 в *моль/л*: *1*—0,1; *2*—0,2; *3*—0,3; *4*—0,4; *5*—0,5; *6*—0,7

. 2. То же, что и на рис. 1 для 1 *N* $CoSO_4$ при $i_к$ = 10 mA/*см*². Концентрация H_3BO_3 в *мол/л*: *1*—0; *2*—0,4; *3*—0,7

ньше меняясь при дальнейшем увеличении количества H_3BO_3, в то емя как при электроосаждении кобальта 0,1 *моль/л* H_3BO_3 совершенно влияет на величину катодной поляризации.

Чрезвычайно интересно влияние на зависимость катодной поляриции от pH раствора, содержащего H_3BO_3, оказывает температура. На . 5 представлено влияние H_3BO_3 в количестве 0,4 *моль/л* на катодную ляризацию при электроосаждении кобальта при 10°C, а на рис. 6 — 50°C. Как видно из рис. 6, при понижении температуры эффект, выаемый борной кислотой, усиливается, т. е. степень возрастания катодй поляризации при pH больше 2,5 возрастает по сравнению с 25°, и, оме того, в области кислых растворов также происходит повышение

катодной поляризации. При повышенных температурах борная кисло наоборот, почти не влияет на величину катодной поляризации.

В случае электроосаждения никеля повышение температуры электр лита также уменьшает влияние, оказываемое борной кислотой.

На рис. 4 представлены кривые изменения величины катодной пол ризации никеля от pH раствора 1 N $NiSO_4$, содержащего различные ко чества H_3BO_3, при 50°С. При сопоставлении рис. 3 с рис. 4 видно, что концентрации 0,1 *моль/л* повышение температуры ослабляет действ H_3BO_3, т. е. катодная поляризация менее сильно повышается от присут вия H_3BO_3 в области pH = 3.5—4, а при концентрации 0,4 *моль/л* вли ние остается таким же, как при 25°. Таким образом повышение темпе туры гораздо сильнее ослабля влияние борной кислоты на в личину катодной поляризац Со-электрода по сравнению с N электродом, для которого де

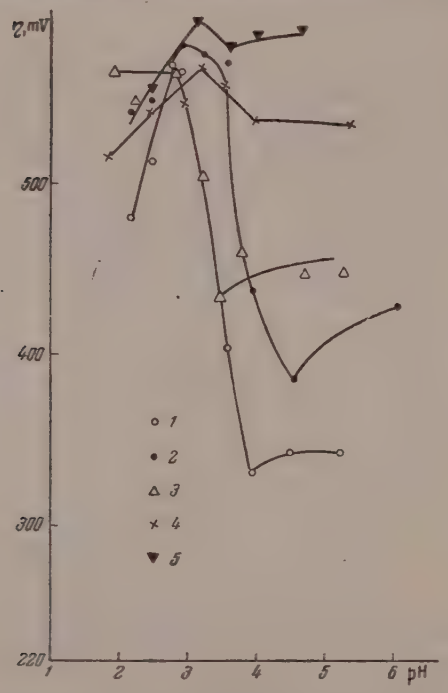


Рис. 3

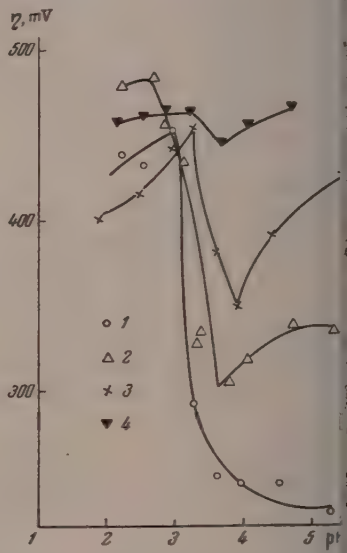


Рис. 4

Рис. 3. Влияние H_3BO_3 на катодную поляризацию при выделении Ni из раств 1 N $NiSO_4$ при $i_к$ = 10 mA/*см*². Концентрация H_3BO_3 в *моль/л*: *1*—0; *2*—0, *3*—0,05; *4*—0,1; *5*—0,4

Рис. 4. То же, что и на рис. 3, при 50°. Концентрация H_3BO_3 в *моль/л*: *1*—0; *2*—0, *3*—0,1; *4*—0,4

ствие H_3BO_3 уменьшается лишь при малом ее количестве в электр лите.

Действие борной кислоты было изучено при различных плотност тока для случая электроосаждения кобальта из растворов 1 N CoC На рис. 7 приведены кривые изменения катодной поляризации в завис мости от pH раствора 1 N $CoCl_2$ с добавкой 0,4 *моль/л* H_3BO_3, снят при 25° и трех плотностях тока: 2,10 и 20 mV/*см*². Из рисунка мож видеть, что при изменении плотности тока в 10 раз характер влияния бо ной кислоты не меняется. Для сравнения на рис. 8 даны аналогичные кр вые, снятые в растворе без добавки H_3BO_3. При сопоставлении рис. 7 и можно видеть, что степень изменения величины катодной поляризации плотностью тока сильно увеличивается при электроосаждении кобаль

из раствора с добавкой H_3BO_3. Действительно, при pH = 4,5 в растворе без добавки поляризация меняется примерно на 35 mV при 10-кратном изменении плотности тока, а в растворе с добавкой 0,4 *моль/л* — на 85 mV. Кроме того, можно отметить, что как в растворе с добавкой, так и без добавки H_3BO_3 изменение величины поляризации с плотностью тока в области pH = 1,5—2,5 меньше, чем в области pH = 3—5. Это подтверждается и снятием обычных поляризационных кривых в растворах 1 *N* $CoCl_2$ с добавкой 0,4 *моль/л* H_3BO_3 и без нее.

Поскольку в ряде исследовательских работ вопросу наклона поляризационных кривых при электроосаждении никеля придается большое значение, и степень наклона кривых $\eta - \lg i$ служит критерием для суждения о механизме разряда ионов Ni^{2+}, аналогичные кривые были сняты

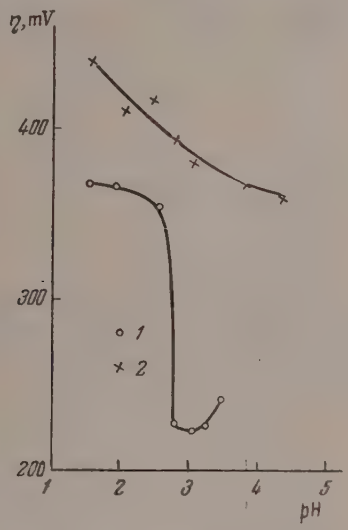


Рис. 5

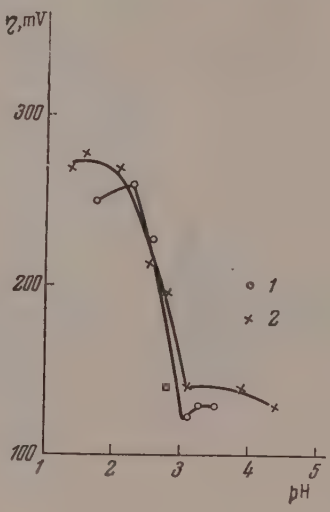


Рис. 6

Рис. 5. Влияние H_3BO_3 на катодную поляризацию при выделении Co при t = 10°; i = 10 mA/*см*². Концентрация H_3BO_3 *моль/л*: *1*—0; *2*—0,4

Рис. 6. То же, что и на рис. 5, при 50°

и для случая электроосаждения никеля из растворов с добавкой H_3BO_3 и без нее. На рис. 9 представлены соответствующие кривые, снятые при 50°, так как в растворе $NiSO_4$ без борной кислоты осаждение никеля происходит нормально (с высоким выходом по току и хорошим качеством осадка) лишь при повышенных температурах. Как видно из рис. 9, и случае никеля наклон поляризационной кривой резко изменяется в зависимости от наличия H_3BO_3 в электролите.

Было исследовано также влияние борной кислоты при различных концентрациях $CoCl_2$ в растворе. На рис. 10 даны соответствующие кривые для 2 *N* $CoCl_2$, а на рис. 11 — для 0,5 *N* $CoCl_2$. Из рисунков можно видеть, что, во-первых, область резкого изменения величины катодной поляризации с pH при увеличении концентрации ионов Co^{++} смещается в более кислую сторону, а во-вторых, что влияние борной кислоты усиливается при увеличении концентрации Co^{2+}. Действительно, в 1 *N* растворе борная кислота в количестве 0,2 *моль/л* почти не влияет на величину катодной поляризации, а в 2 *N* растворе то же количество увеличивает поляризацию примерно на 50 mV при pH = 3—5. При 0,4 *моль/л* борной кислоты и pH = 4,5 катодная поляризация увеличивается в 1 *N* растворе на 40 mV, а в 2 *N* — на 70 mV. В 0,5 *N* $CoCl_2$ при содержании бор-

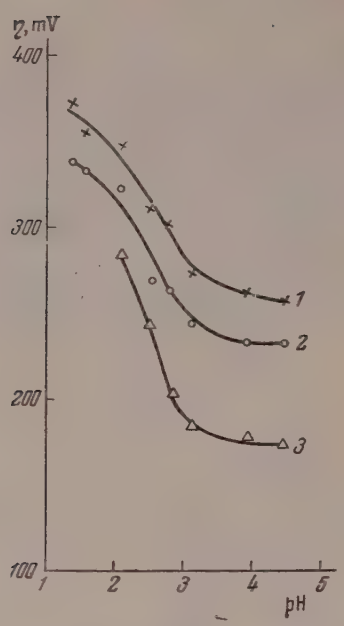


Рис. 7

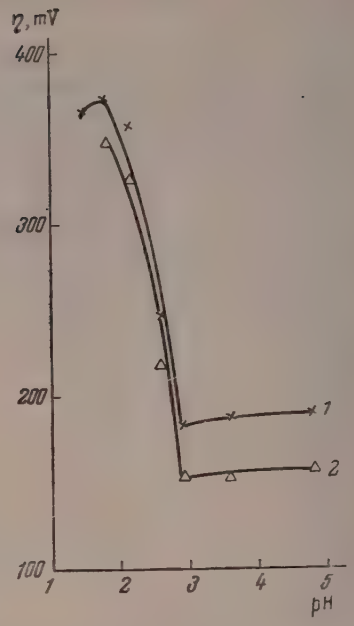


Рис. 8

Рис. 7. Влияние pH на катодную поляризацию при выделении Co из 1 *N* $CoCl_2$ при 25°, концентрации H_3BO_3 0,4 *моль/л* при плотностях тока в mA/*см*²: *1*—20; *2*—10; *3*—2

Рис. 8. То же, что и на рис. 7, но без добавки H_3BO_3. Плотности тока mA/*см*²: *1*—20; *2*—2

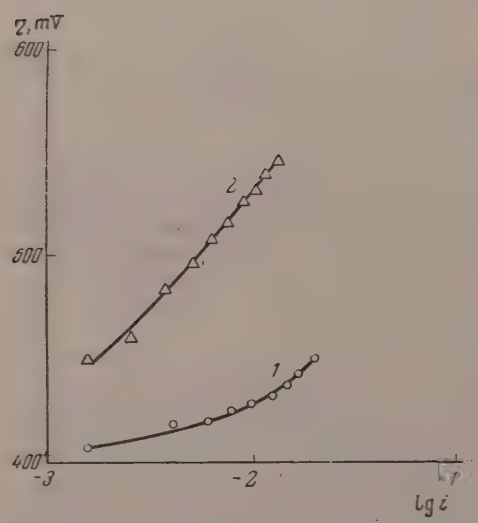


Рис. 9

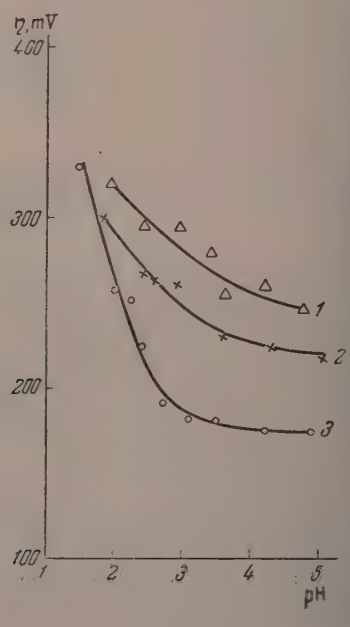


Рис. 10

Рис. 9. Зависимость катодной поляризации от плотности тока при выделении Ni из 1 *N* раствора $NiSO_4$ при 50°. *1* — без H_3BO_3; *2* — с добавкой 0,4 *моль/л* H_3BO_3

Рис. 10. Влияние H_3BO_3 на катодную поляризацию при выделении Co из 2,0 *N* раствора $CoCl_2$ при 25°; $i_к$ = 10 mA/*см*². Концентрация H_3BO_3 *моль/л*: *1*—0,4; *2*—0,2; *3*—0

ой кислоты 0,4 *моль/л* сохраняется еще достаточно резкое уменьшение поляризации в узкой области pH, в то время как в концентрированном растворе изменение поляризации с pH при такой концентрации борной кислоты становится менее резким.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из приведенного экспериментального материала видно, что введение в растворы $CoCl_2$, $CoSO_4$ и $NiSO_4$ добавок борной кислоты значительно повышает величину катодной поляризации при разряде ионов Co^{2+} и Ni^{2+}, причем степень этого повышения изменяется в зависимости от концентрации борной кислоты, pH раствора и температуры электролита. Чем выше pH раствора и ниже его температура, тем больше эффект, оказываемый борной кислотой на катодную поляризацию. Очевидно также, что борная кислота гораздо сильнее влияет на разряд ионов никеля, чем на разряд ионов кобальта.

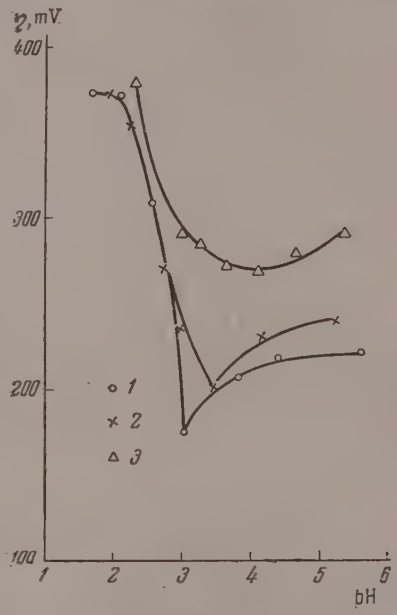


Рис. 11. То же, что и на рис. 10 для 0,5 *N* раствора $CoCl_2$. Концентрация H_3BO_3 *моль/л*: *1*—0; *2*—0,2; *3*—0,4

Из экспериментальных результатов видно, что, хотя H_3BO_3 вводится обычно для поддержания постоянства pH раствора, вызываемое ею повышение катодной поляризации не связано с буферным действием. В самом деле, при электроосаждении кобальта повышение катодной поляризации наблюдается при таких pH, когда водород не выделяется на катоде, и, кроме того, действие борной кислоты проявляется при концентрациях, больших, чем нужно для буферирования раствора. При электроосаждении никеля, наоборот, влияние борной кислоты начинается с таких малых концентраций, которых недостаточно для буферного действия, если, конечно, вводимая добавка не концентрируется в приэлектродном слое. Кроме того, изменение влияния борной кислоты при изменении температуры совершенно непонятно с точки зрения ее буферного действия. Следовательно, можно сказать, что, хотя буферирующее действие борной кислоты и играет определенную роль в процессе электроосаждения, особенно для никеля*, но увеличение катодной поляризации нельзя объяснить на основании этого свойства H_3BO_3.

Если проанализировать характер влияния борной кислоты в зависимости от концентрации ее, pH раствора и особенно от температуры, то, естественно, возникает мысль, что в растворе происходят какие-то химические изменения, влекущие за собой и изменения величины поляризации. Интересно отметить, что величина повышения катодной поляризации

* Необходимо отметить, что в присутствии даже очень малых количеств борной кислоты в никелевых растворах (0,01—0,05 *моль/л*) происходит повышение выходов по току никеля, осадки получаются более светлыми в области pH-3 — 5 и устраняется резкое возрастание катодной поляризации со временем электролиза. На основании этого, также аналогичного влияния температуры на процесс электроосаждения в отсутствии борной кислоты можно сказать, что затруднение процесса осаждения никеля в области pH-3—5 вызывается образованием и адсорбцией на поверхности никеля гидроокисных соединений. Таким образом при электроосаждении никеля борная кислота явно проявляет свое буферирующее действие, несмотря на меньшую концентрацию ее.

зависит от температуры, при которой электролит выдерживается до измерения катодной поляризации. Было обнаружено, что продолжительная выдержка растворов $CoCl_2$ и $NiSO_4$ с добавкой борной кислоты при повышенных температурах ослабляет, а при пониженных — усиливает эффект повышения величины катодной поляризации, вызываемый присутствием борной кислоты в растворе.

Перечисленные экспериментальные факты говорят в пользу того, что при наличии борной кислоты в растворе образуются какие-то соединения между ионами металла и борной кислотой. В растворе существует равновесие между этими соединениями и соединениями ионов металла с H_2O или OH , причем равновесие смещается при изменении pH раствора и температуры в ту или другую сторону. Можно предположить, что затрудненность разряда ионов металла не одинакова для различных типов связей ионов с частицами раствора. Ионы Co^{2+} и Ni^{2+}, связанные с молекулами H_2O, разряжаются с большим трудом, особенно ионы Ni^{2+}. Те же ионы, связанные с группами OH , разряжаются значительно легче.

При таком предположении кажется вполне естественным, что при комнатной температуре и высокой кислотности (pH = 1) разряд ионов Co^{2+} и Ni^{2+} происходит с высокой поляризацией, так как равновесие смещено в сторону гидратированных ионов металла. При повышении pH и температуры, когда происходит усиление реакции гидролиза, в растворе появляются гидроокисные соединения кобальта и никеля, разряжающиеся значительно легче. Но при повышении pH и комнатной температуре в растворе преимущественно накапливаются соединения ионов металла с борной кислотой. Чем больше их накапливается, тем большая доля их принимает участие в электролизе и разряжается на катоде, поляризация при этом соответственно возрастает. При понижении температуры ионное равновесие сильно смещается в сторону этих соединений с борной кислотой, так как поляризация очень сильно возрастает даже при небольших количествах борной кислоты, причем возрастание поляризации при понижении температуры по сравнению с раствором без добавки борной кислоты происходит не только в области pH = 3—5, но и в кислой области. Действительно, при 10° и плотности тока 10 mA/*см*^{2} в растворе 1 *N* $CoCl_2$ η_i = = 370 mV, а при тех же условиях в растворе с добавкой 0,4 *моль/л* борной кислоты η_i = 440 mV (при pH = 4 соответственно 220 и 360 mV). Из этого можно заключить, что разряд иона металла из соединений с борной кислотой происходит даже с бо́льшим трудом, чем из гидратированных ионов. Так можно объяснить изменение катодной поляризации в зависимости от типа разряжающегося на катоде иона.

Высказанная точка зрения согласуется и с тем экспериментальным фактом, что наклон поляризационной кривой сильно изменяется при изменении pH раствора в присутствии борной кислоты. В самом деле, изменение кинетики катодного процесса может быть связано с изменением природы разряжающихся на катоде частиц.

Бо́льшая чувствительность концентрированных растворов $CoCl_2$ к добавлению борной кислоты является, возможно, следствием того, что с увеличением концентрации соли в растворе больше имеется молекул $Co(OH)_2$. Наблюдаемая зависимость действия борной кислоты от pH раствора может быть обусловлена именно наличием определенного количества $Co(OH)_2$ в растворе, которое смещает ионное равновесие в сторону образования кобальт-боратных соединений. Поэтому понятно, что когда в растворе увеличивается концентрация $Co(OH)_2$ вследствие увеличения концентрации кобальтовой соли, то, естественно, увеличивается и действие борной кислоты. С чем связано большее влияние борной кислоты на разряд ионов никеля, сейчас сказать затруднительно. Может быть, это объясняется спецификой химических связей иона никеля с другими частицами, а может быть,— и с адсорбционными процессами, протекающими совершенно по-разному на кобальтовой и никелевой поверхности

ледствие различия точек их нулевых зарядов. Ответ на этот вопрос в кой-то степени может дать электролиз на ртутной поверхности. Если ажется, что поляризация разряда ионов никеля также меняется от ень малых количеств борной кислоты, тогда причины повышения поляризации можно будет видеть в химическом различии ионов кобальта и келя, в противном случае объяснение следует искать в поверхностных ениях.

ВЫВОДЫ

1. Обнаружено, что борная кислота повышает катодную поляризацию при электроосаждении кобальта и никеля, причем тем сильнее, чем ше ее концентрация.

2. Показано, что с увеличением pH раствора и понижением температуры повышение катодной поляризации, вызванное присутствием в электролите борной кислоты, увеличивается.

3. Показано, что наклон поляризационных кривых $\eta - \lg i$ при электроосаждении кобальта и никеля сильно изменяется при введении в раствор борной кислоты.

4. Высказано предположение об образовании химических соединений между ионами металла в растворе и борной кислотой, замедляющих скорость разряда ионов металла на катоде.

Академия наук СССР
Институт физической химии

Поступила
29.IV.1956

ЛИТЕРАТУРА

А. Л. Ротинян и В. Я. Зельдес, Журн. прикл. химии, **23**, 717, 1950.
A. Brenner, G. Wranglen, Svensk kem.tidskr., 67, 81, 1955.
А. Т. Ваграмян и З. А. Соловьева, Методы исследования процессов электроосаждения металлов, М., 1955.
З. А. Соловьева и О. А. Абраров, Журн. физ. химии, **30**, 1572, 1956.

THE EFFECT OF BORIC ACID ON THE CATHODIC POLARIZATION IN THE ELECTRODEPOSITION OF COBALT AND NICKEL

Z. A. Solov'eva and *O. A. Abrarov*

(*Moscow*)

Summary

The effect of boric acid on the cathodic polarization in the electrodeposition of cobalt nickel has been studied in relation to the pH of the solution, the boric acid concenion, the temperature and the current density. The boric acid has been found to greatly rease the cathodic polarization of cobalt and nickel. It has been shown that the effect he boric acid increases with increase in concentration, in the solution pH and with ering of the electrolyte temperature. It has been established that introduction of the ic acid causes a large increase in the slope of the polarization curves η—lg$i$ in the elecleposition of cobalt and nickel. The effect of the boric acid is explained as the result he formation in the solution of chemical compounds between the metallic ions and ic acid.

О ПАССИВНОСТИ ЖЕЛЕЗА В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ

А. М. Сухотин и К. М. Карташова

Изучению пассивного состояния железа в кислых растворах посвящен большое число работ. Особенно большую ценность для теории пассивност имеют выполненные за последние 15 лет исследования Бонхефера, Франка Феттера и их сотрудников.

Работами Фладе, Бонхефера, Франка, Вейля, Феттера, Бартлетта и Стефенсон (см. [1]) установлено, что процессы образования и разрушения пассивирующей пленк на железе в кислых растворах носят характер обычной электрохимической реакци Они протекают при строго определенном потенциале, величина которого зависит с pH среды. При pH=0 активирование и пассивирование железа происходит при потен циале, равном 0,58 V (н. в. э.). Если путем внешней анодной поляризации или благодар присутствию в растворе подходящей окислительно-восстановительной системы потен циал железа поддерживается выше этой величины, пассивное состояние металла дли тельно сохраняется. При снижении потенциала до 0,58 V происходит самопроизволь ное активирование в результате наступающего восстановления пассивирующей плен ки. Выяснение природы этого восстановительного процесса является одной из важней ших задач теории пассивности железа.

Бонхефер, Франк, Феттер и их сотрудники считают, что при активации желез происходит восстановление вещества пассивирующей пленки до металлического же леза. Уже в одной из первых работ этого направления [2], отмечалось несоответст вие такой точки зрения тому факту, что стандартные потенциалы восстановлени всех известных окислов железа до металла лежат примерно на 0,6 V ниже потенциал активирования. Вначале для объяснения этого очень большого несоответстви допускали, что пассивный окисел, в отличие от обычных, обладает сильно повышенны содержанием кислорода [3]. Однако это предположение вряд ли может объяснить стол значительную разницу потенциалов (см. [1]). В последние годы Феттер и Вейль при держиваются другой точки зрения. Они считают, что эта разница потенциалов отве чает омическому падению напряжения внутри пассивного слоя [4—6]. Последователь ное развитие этой мысли привело авторов к ряду новых выводов относительно свойст пассивной пленки. Удельное сопротивление вещества пленки должно быть, по эти данным, очень велико ($\sim 10^{12}\Omega$ *см*), так как толщина пленки не превышает 20—40 Å Следовательно, пассивный окисел должен обладать свойствами очень плохих прово ников. Для таких веществ при больших напряженностях поля не оправдывается зако Ома, связь между током и падением напряжения подчиняется другим, более сложны закономерностям. Феттер и Вейль привлекают эти закономерности для объяснени поляризационных характеристик пассивного железного электрода.

Мы видим, к каким усложнениям приводит исходное допущение о том, что пр активации пассивирующая пленка восстанавливается до металлического желез

По нашему мнению, эти предположения находятся в непримиримом противоре чии с экспериментальными данными прежних работ Бонхефера, Франка, Феттера и п сотрудников (см. [1]), убедительно показавшими, что пассивирующая пленка на жел зе является электронным проводником и обладает очень малым электрическим сопр тивлением.

В одной из последних работ Вейля и Бонхефера [7] делается предположение о то что по мере восстановления пассивной пленки в растворах с высокими значениями p состав ее меняется из-за того, что вещество пленки восстанавливается до низш окислов, образующих в смеси с высшими окислы переменного состава. Однако э предположение авторы не используют для какого-либо нового объяснения величины по тенциала активации железа. Вышедшая в том же году работа Вейля [6] показывае что представления этих авторов о природе процесса активирования остаются прежн ними.

Основным направлением нашей работы было изучение вопроса о при роде восстановительного процесса, приводящего к активированию пас сивного железа. В табл. 1 приведены возможные окислительно-восстано вительные реакции на железном электроде с участием различных окисло в кислых средах.

Таблица 1

Теоретически рассчитанные нормальные потенциалы восстановления окислов железа в кислых растворах при 25° С

№	Электрохимическая реакция окисления — восстановления	φ_0, V
	Восстановление Fe_2O_3	
1	$Fe_2O_3 + 6H^+ + 2e \rightleftarrows 2Fe^{2+} + 3H_2O$	0,74
2	$2Fe_2O_3 + 4H^+ + 2e \rightleftarrows Fe_3O_4 + Fe^{2+} + 2H_2O$	0,48
3	$Fe_2O_3 + 4H^+ + 2e \rightleftarrows FeO + Fe^{2+} + 2H_2O$	0,34
4	$3Fe_2O_3 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows 2Fe_3O_4 + H_2O$	0,22
5	$2Fe_2O_3 + 4H^+ + e \rightleftarrows Fe_3O_4 + Fe^{3+} + 2H_2O$	0,178
6	$Fe_2O_3 + Fe^{3+} + 3e \rightleftarrows 3FeO$	—0,033
7	$Fe_2O_3 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows 2FeO + H_2O$	—0,048
8	$Fe_2O_3 + 6H^+ + 6e \rightleftarrows 2Fe + 3H_2O$	—0,051
9	$Fe_2O_3 + Fe^{2+} + 2e \rightleftarrows 3FeO$	—0,43
	Восстановление Fe_3O_4	
10	$Fe_3O_4 + 8H^+ + 2e \rightleftarrows 3Fe^{2+} + 4H_2O$	0,984
11	$Fe_3O_4 + 6H^+ + 2e \rightleftarrows FeO + 2Fe^{2+} + 3H_2O$	0,593
12	$Fe_3O_4 + 4H^+ + 2e \rightleftarrows 2FeO + Fe^{2+} + 2H_2O$	0,206
13	$Fe_3O_4 + 8H^+ + 8e \rightleftarrows 3Fe + 4H_2O$	—0,085
14	$Fe_3O_4 + Fe^{3+} + 3e \rightleftarrows 4FeO$	—0,123
15	$Fe_3O_4 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows 3FeO + H_2O$	—0,173
16	$Fe_3O_4 + Fe^{2+} + 2e \rightleftarrows 4FeO$	—0,569
	Восстановление FeO	
17	$FeO + 2H^+ + 2e \rightleftarrows Fe + H_2O$	—0,052

В последнем столбце таблицы приведены рассчитанные нормальные потенциалы, отвечающие этим реакциям. Необходимые для расчетов термодинамические данные брались из последней имеющейся сводки [8].

Реакции электрохимического восстановления Fe_2O_3 и FeO вряд ли практически осуществимы из-за высокого удельного сопротивления этих окислов. Однако приведенные в таблице нормальные потенциалы этих реакций представляют принципиальный интерес, так как ограничивают области, в которых термодинамически возможно образование этих окислов.

Рассмотрение табл. 1 показывает, что потенциалы восстановления всех окислов железа до металлического железа (реакции 8, 13 и 17) действительно очень сильно отличаются от потенциала активации $\varphi_a = 0{,}58$ V. Гораздо ближе к φ_a находятся значения потенциалов реакций восстановления Fe_2O_3 и Fe_3O_4 до ионов и соединений двухвалентного железа (реакции 1—4 и 10—12). Практически совпадает с φ_a потенциал, отвечающий восстановлению Fe_3O_4 до FeO и Fe^{++} (реакция 11).

Данные табл. 1. показывают только термодинамическую возможность реакций. Вопрос о том, протекают ли эти реакции, в частности реакция 11, в реальных условиях, может быть разрешен только опытным путем.

В связи с этим было исследовано катодное поведение магнетитового электрода.

Для опытов бралась природная магнетитовая руда, а также магнетит, полученный в виде плотной беспористой массы при прокаливании и плавлении химически чистой окиси железа Fe_2O_3 в кварцевом тигле при 1600°С. Из этих материалов шлифованием изготовлялись небольшие пластинки толщиной $\sim 0{,}5$ *мм*. При помощи замазки из сплава воска с канифолью эти пластинки укреплялись на торцах стеклянных трубок. Часть наружной поверхности пластинок покрывалась тонким слоем замазки. Незакрытым оставался только небольшой участок поверхности (~ 2 *мм*^{2}). Внутрь трубки наливалась ртуть и вставлялся токоподвод. Полученные таким образом электроды имели сопротивление менее 100 Ω.

Поляризационные кривые снимались по обычной методике. Разность потенциа-

лов между изучаемым и каломельным электродами измерялась при помощи катодного вольтметра.

Стационарный потенциал магнетитового электрода, погруженного в 1 N раствор H_2SO_4, равен 0,65—0,68 V. По всей вероятности, он соответствует окислительно-восстановительному потенциалу системы Fe^{+3}/Fe^{2+}. Определенная концентрация ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} у поверхности электрода поддерживается благодаря химическому растворению магнетита в кислоте.

Было найдено, что катодные поляризационные кривые электродов из природного и из искусственного магнетита совпадают.

На рис. 1 приведена такая кривая для магнетитового электрода, погруженного в 1 N H_2SO_4. При потенциале, равном 0,58 V на кривой имеется резкий подъем, отвечающий какому-то восстановительному процессу.

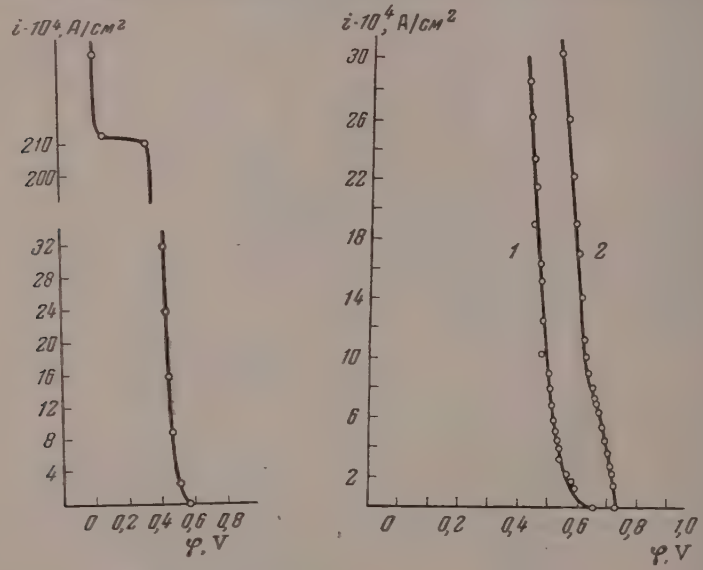


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Катодная поляризационная кривая магнетитового электрода в 1 N H_2SO_4.

Рис. 2. Катодные поляризационные кривые магнетитового электрода в растворах 1 N H_2SO_4, содержащих *1* — 0,0083 *моль/л* $Fe_2(SO_4)_3$ и *2* — 0,167 *моль/л* $Fe_2(SO_4)_3$.

При больших плотностях тока наблюдается предельный ток и затем выделение водорода.

Можно представить себе два восстановительных процесса, которые могли бы протекать при потенциале, равном 0,58 V.

Во-первых, может происходить непосредственное восстановление магнетита по одной из реакций, приведенных в табл. 1. Во-вторых, электрохимически восстанавливаться на электроде могут ионы трехвалентного железа, перешедшие в раствор в результате химического растворения магнетита в кислоте. Специальными опытами было показано, что восстановление ионов Fe^{3+} на магнетитовом электроде происходит при потенциалах, лежащих в области 0,5—0,7 V (рис. 2).

Второе предположение могло бы объяснить ход кривой на рис. 1, если бы скорость химического растворения, выраженная в электрических единицах, оказалась бы равной или превышающей величину предельного тока. Для проверки этого была измерена скорость растворения в 1N H_2SO_4 образцов из компактного магнетита, имевших шлифованную поверхность, в отсутствие перемешивания электролита. Концентрация ионов железа в растворе после окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} определялась колориметрически. Скорость растворения оказалась равной $10 \cdot 10^{-11}$

ион/*сек.см*². Воспроизводимость опытов не превышала 30%. Перемешивание существенно не влияло на скорость растворения. Из общего количества $10 \cdot 10^{-11}$ *г*-ионов железа на долю Fe^{3+} приходится $2/3.10.10^{-11} \approx 7 \cdot 10^{-11}$ *г*-ионов. Следовательно, максимальная величина тока восстановления этих ионов не может превышать 7,3 μA/*см*². Поэтому процесс $Fe^{3+}(aq) + e \rightarrow Fe^{2+}(aq)$ может играть какую-то роль только при очень малых плотностях поляризующего тока. Тщательное изучение хода катодной поляризационной кривой в этой области показало (рис. 3), что восстановление ионов Fe^{3+} (aq) действительно имеет место. Ему соответствует первый подъем кривой при φ = 0,65 V. Величина предельного тока этого процесса, равная ~ 10 μ A/*см*² удовлетворительно согласуется со скоростью химического растворения магнетита в 1*N* H_2SO_4.

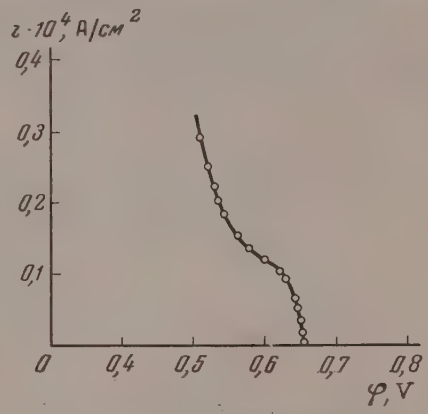


Рис. 3. Катодная поляризационная кривая магнетитового электрода в 1 *N* H_2SO_4 в области малых плотностей тока

Начинающийся затем другой катодный процесс, очевидно, связан с восстановлением магнетита. Потенциал начала этого процесса (φ = 0,59V) близок к нормальному потенциалу реакции 11 табл. 1. Для доказательства тождественности этих реакций были проведены следующие опыты.

Магнетитовый электрод, имевший площадь ~ 1,5 *см*², подвергался катодной поляризации током 50—300μ A/*см*², в 1N H_2SO_4 в течение длительного времени (—40 час.). Анодное и катодное пространства были разделены. Контакт между ними осуществлялся электролитическим ключом, заполненным 1 *N* H_2SO_4. Перед опытом электролит в катодном пространстве тщательно освобождался от растворенного кислорода продуванием чистого азота. Пропускание азота не прекращалось в течение всего опыта. Потенциал электрода во время опыта был постоянен или медленно изменялся в области от 0,50 до 0,40 V. После опыта определялось содержание железа в растворе и рассчитывалось количество *г*-ионов железа, перешедшее в раствор при прохождении через него Фарадея электричества (условно назовем эту величину «выходом» ионов железа по току). Среднее из пяти опытов значение «выхода» равно 1,12 ± 0,11 *г*-ион Fe/Фарадей. Эта величина немного превышает истинную, так как при расчете не учитывается, что некоторое количество ионов железа переходит в раствор в результате химического растворения магнетита. Скорость химического растворения была определена ранее. Она равнялась ~ 10^{-10} *г*-ион/*сек. см*². Доля, которую эта величина составляет от скорости электрохимического процесса, зависит от плотности поляризующего тока. Кажущееся увеличение «выхода» может составлять 3—16%. Следовательно, истинная величина «выхода» ионов железа очень близка к 1,0.

Из уравнений реакций 10, 11 и 12 (табл. 1) видно, что значения «выхода» ионов железа на 1 F электричества, отвечающие этим реакциям, соответственно равны 1, 5; 1,0 и 0,5. Опытное значение «выхода» в пределах ошибок опыта совпадает с теоретическим для реакции 11.

На основании результатов проведенных экспериментов можно сделать определенный вывод о том, что процесс электрохимического восстановления магнетита описывается реакцией 11 табл. 1.

Близость потенциала катодного восстановления магнетита и потенциала восстановления пассивирующей пленки на железе позволяет высказать предположение об одинаковой природе обоих процессов и, следовательно, об энергетической и стехиометрической близости вещества пассивной пленки и магнитной окиси железа.

Косвенным подтверждением этого является близость скоростей химического растворения в 1*N* H_2SO_4 магнетита (~ 10^{-10} *г*-ион/*сек.см*²)

и пассивного железного электрода ($0{,}24 \cdot 10^{-10}$ *г-ион/сек.см*^{2} [9]). На самом деле эти скорости, вероятно, еще ближе друг к другу, так как отношение истинной поверхности к кажущейся в случае грубо шлифованных образцов магнетита, конечно, значительно больше, чем у полированной фортепианной проволоки, использованной Франком и Вейлем [9]*.

Для понимания условий и особенностей анодной пассивации железа в кислых растворах необходимо выяснить, какие процессы протекают на железном электроде в интервале между потенциалом его активации и стационарным потенциалом активного металла, равным — 0,2 ÷ — 0,3V. Изменения потенциала, сопровождающие анодное пассивирование железа в 1*N* H_2SO_4, изучал Франк [11].

По данным Франка при включении анодного тока в момент времени $\tau = 0$ потенциал резко возрастает до значений, равных примерно

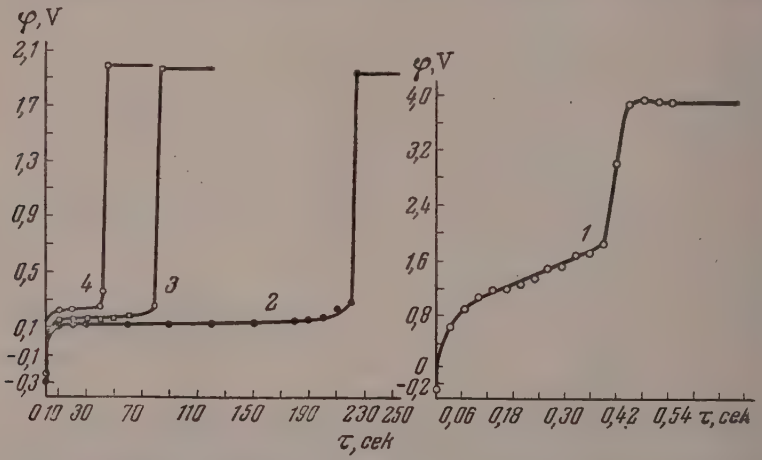


Рис. 4. Зависимость потенциала электрода из железа Армко от времени при анодном пассивировании его в 1 N H_2SO_4 по нашим данным: *1* — $i_a = 2{,}28$ А/*см*^{2}; *2* — $i_a = 0{,}37$ А/*см*^{2}; *3* — $i_a = 0{,}43$ А/*см*^{2}; *4* — $i_a = 0{,}54$ А/*см*^{2}

0,10—0,15V. При этом потенциале наблюдается задержка тем более короткая, чем выше плотность тока. По окончании задержки потенциал скачком поднимается до значений, отвечающих выделению кислорода на пассивном железе.

При потенциале $\varphi \approx 0{,}10$—$0{,}15$V по предположению Франка и Бохефера [11—13], происходит образование фазового, плохо проводящего окисного слоя. После накопления на электроде определенного количества окисла, плотность тока в порах окисного слоя быстро возрастает, что и ведет к увеличению потенциала вплоть до $\varphi = 0{,}58$V и далее до значения, отвечающего выделению кислорода. Бартлетт и Стефенсон [1] наблюдали образование этого слоя при помощи микроскопа. Они установили, что окисел этот образуется на электроде при всех потенциалах в интервале от —0,1 до + 0,58V. О составе этого окисла никаких сведений в литературе нет.

Мы повторили некоторые опыты Франка. Активный электрод из железа Армко, погруженный в 1*N* H_2SO_4, анодно поляризовался током различной плотности. Изменения потенциала регистрировались при помощи магнитоэлектрического осциллографа МПО-2, перед входом которого включался усилитель постоянного тока.

* Когда эта статья была уже написана нами, вышла в свет работа М. Пражак и В. Пражак [10], высказавших аналогичное нашему предположение об идентичности процессов восстановления пассивирущей пленки и магнетита. Эту мысль авторы, так же как и мы, подтвердили изучением катодного поведения магнетитового электрода

На рис. 4 приведены четыре осциллограммы, отвечающие различным лотностям тока (0,37; 0,43; 0,54 и 2,28 А/*см*²). Общий характер зависи-ости потенциала от времени в наших опытах и в опытах Франка одинаков. днако есть и существенные различия. Длительность задержки потен-иала при одной и той же плотности тока в нашем случае в несколько раз ольше, чем в опытах Франка. Значения потенциала, отвечающие задерж-ам, у нас получились более положительными. Особенно это видно а примере кривой *1* рис. 4. Ниже мы остановимся на возможных при-инах этих расхождений.

Внешний вид электродов в наших опытах и в опытах Франка был раз-ичен. Франк указывает [11], что электроды имели после опыта темно-атый цвет, исчезавший вскоре после начала выделения кислорода. Наши лектроды сразу после включения анодного тока покрывались рыхлым

Таблица 2

Результаты расчета рентгенограммы окисла, образовавшегося на железе в процессе его анодной пассивации и известные табличные данные для FeO и γ-Fe_2O_3

Линии исследуемого окисла		Линии FeO		Линии γ-Fe_2O_3	
характеристика линий	$d_{табл}$, Å	$d_{эксп}$, Å	интенсивность линий	$d_{табл}$, Å	интенсивность линий
Слабая	2,53			2,53	100
Сильная	2,45	2,47	50		
Средняя	3,12	2,14	100	2,10	32
Слабая	1,95				
»	1,61			1,61	64
Сильная	1,50	1,51	63		
Слабая	1,48			1,48	80
Сильная	1,28	1,29	15		

ерным окисным слоем, который к моменту пассивации приобретал зна-ительную толщину.

По нашей просьбе Ю. Д. Кондрашевым был произведен рентгеноструктурный анализ этого окисла. На анализ брались образцы влажного окисла, снятого с электрода сразу после опыта, и порошок полученный при сушке окисла в струе азота при 200° С. Рентгенограммы в обоих случаях получились одинаковые. Результаты их расчета приведены в табл. 2.

Эти данные показывают, что при анодной поляризации активного же-леза в кислых растворах на его поверхности образуется FeO и, вероятно, в несколько меньшем количестве (~ 30—40%) γ-Fe_2O_3.

Распределение интенсивностей линий рентгенограммы, а также присутствие линии с $d = 1{,}95$ Å говорит о наличии в продуктах анодного окисления железа еще одной фазы, состав которой пока установить не удалось (может быть, это γ $Fe_2O_3 \cdot H_2O$.)

Закись железа получается непосредственно в результате электрохимического процесса, а не выпадает из раствора из-за уменьшения кислотности в приэлектродном слое. Если бы образование осадка было вторичным процессом, влажный осадок не имел бы структуры кристаллической закиси, а представлял бы собой $Fe(OH)_2$.

Для объяснения влияния накопления FeO на электроде на течение других электрохимических процессов важно было оценить электропроводность тонкого слоя закиси железа в том виде, в каком она образуется на электроде. С этой целью была измерена емкость погруженного в индифферентный электролит платинового электрода, электролитически покрытого тонким слоем железа, и емкость такого же электрода после того, как железное покрытие превращалось в FeO анодной поляризацией. Измерения емкости производились при помощи обычной мостовой методики.

Если бы слой FeO обладал заметной электропроводностью, емкос во втором случае была бы значительно больше, чем в первом, так как уде ная поверхность осадка FeO очень велика. Данные табл. 3 показывают сутствие возрастания емкости и, следовательно, говорят об очень низк электропроводности закиси железа.

Этот вывод согласуется с известными электрическими свойствами кр сталлов FeO.

Учитывая плохую электропроводность закиси железа, можно объя нить влияние плотности тока на вид кривых «$\varphi - \tau$» (рис. 4). Анодн ток протекает через поры в слое FeO. Чем больше плотность тока, т больше омическое падение напряжения в порах и тем больше, следо тельно, кажущаяся величи потенциала площадки, от чающей образованию Fe

Таблица 3

Емкость двойного слоя на железном электроде и на платине, покрытой слоем FeO

Электролит	Емкость железного электрода, μF	Емкость платинового электрода, покрытого закисью железа, μF
0,1*N* K_2SO_4	28,8	17,3
0,1*N* KNO_3	13,0	16,0
0,1*N*NaOH	12,0	3,3

В упомянутых выше оп тах Франка [11] это явлен выражено менее ярко. Объя няется это, вероятно, те что количество закиси жел за на электродах в опыт Франка было значитель меньше, чем у нас. О прич нах такого различия по судить трудно. Может бы оно вызвано тем, что содерж ние углерода в железе, использованном Франком, было равно ~0,1%, а примерно в 5 раз превышает содержание углерода в наших эле тродах.

Убедившись в образовании закиси железа на электроде в процессе е пассивирования, естественно было предположить, что она образуется и п активировании железа. Однако время, в течение которого потенциал а тивирующегося в 1 *N* H_2SO_4 электрода находится в области возможно образования FeO ($\varphi > -0{,}052$ V), ничтожно мало (см. [1]). За это вре на электроде не может накопиться видимое глазом количество окисл

Заметное количество FeO образуется при активации железа в 1 *N* р створе H_2SO_4, содержащем добавки H_2O_2 (от 1 до 10 вес. %). Время тивирования при этом значительно возрастает. Внимательное наблюден показало, что почернение электрода наступает в самом начале активир вания, т. е. при значениях потенциала, близких к 0,58 V. Образован черного окисла продолжается и при $\varphi = -0{,}2$ V в процессе растворен активного железа. Рентгеноструктурный анализ этого окисла показа что он состоит из FeO и Fe_2O_3.

На основании известных в настоящее время данных о поведении ж леза в кислых растворах (см. [1]) и учитывая результаты наших опыто можно представить себе схему процессов, протекающих на железн электроде при его активировании следующим образом.

Пассивный железный электрод в 1 *N* H_2SO_4, как впервые установил Франк и Вейль [9], растворяется со скоростью (~ 10 μA/*см*²), не завис щей от потенциала. При этом железо переходит в раствор в виде ионов Fe Процесс растворения происходит и после выключения анодной поляриз ции, поддерживающей железо в пассивном состоянии. Это ведет к ра рядке двойного слоя на электроде и к быстрому смещению потенциала катодном направлении (участок *б*, рис. 5). При достижении $\varphi \approx 0{,}77$ скорость падения потенциала уменьшается, что связано с начинающим восстановлением накопившихся у поверхности электрода ионов Fe По-видимому, начиная с этого потенциала, растворяющееся железо пер ходит в раствор в виде ионов Fe^{2+}.

Когда достигается потенциал $\varphi_a = 0{,}58$ V, начинается восстановл

ние пассивирующей пленки, протекающее по схеме, аналогичной следующей:

$$Fe_3O_4 + 6H^+ + 2e \rightarrow FeO + 2Fe^{2+} + 3H_2O.$$

Этот процесс полностью дополяризует анодное растворение железа, в результате чего потенциал перестает изменяться (задержка *в*, рис. 5).

По существующим представлениям (см. [1]) задержка прекращается тогда, когда в результате разрушения пленки обнажится некоторая часть

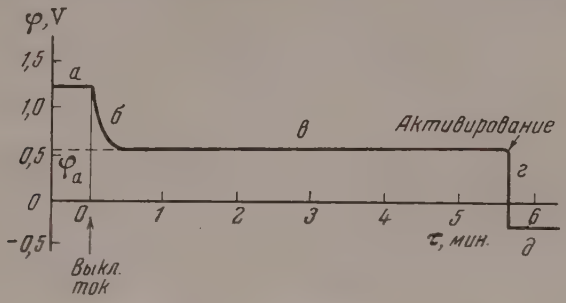


Рис. 5. Изменения потенциала железного электрода в процессе его самопроизвольного активирования в 1 *N* H_2SO_4, наступающего после выключения анодного поляризующего тока, по данным [9].

металлического железа. Скорость растворения железа с оголенных участков очень большая (~ 17 А/*см*² [11])]. Это вызывает полную деполяризацию катодного процесса и практически мгновенное восстановление сохранившихся еще частей пленки.

Если на поляризационной кривой восстановления пассивирующего окисла имеется такой же предельный ток, как на соответствующей кривой для магнетита (рис. 1), то в момент активирования значительная часть электрода может оставаться покрытой пленкой.

На активированном железном электроде протекают процессы:

$$Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e, \qquad \varphi_0 = -0{,}440V;$$
$$Fe + H_2O \rightarrow FeO + 2H^+ + 2e, \qquad \varphi_0 = -0{,}052V;$$
$$2Fe + 3H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 6H^+ + 2e, \qquad \varphi_0 = -0{,}051V.$$

Это приводит к резкому скачку потенциала в катодную сторону (участок *г*, рис. 5) вплоть до стационарного потенциала саморастворения железа с водородной деполяризацией (—0,2 ÷ —0,3 V). Образование закиси железа и других окислов при таком стационарном потенциале становится невозможным, так как нормальные потенциалы этих процессов близки к —0,05 V.

Если в растворе присутствуют вещества, способные восстанавливаться при потенциалах $\varphi \leqslant 0{,}58$ V, они частично деполяризуют анодные процессы, и в этом случае за время активации на электроде образуется заметное количество окислов, особенно FeO. Этим объясняется почернение электрода при его активации в кислых растворах, содержащих H_2O_2.

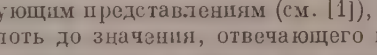
Кроме того, вероятно, протекает реакция:

$$Fe + {}^1/_2\, H_2O_2 \rightarrow FeO + H^+ + e, \qquad \varphi_0 = -1{,}88V,$$

не прекращающаяся и при стационарном потенциале.

Остановимся теперь на процессах, сопровождающих анодную пассивацию железа.

На активном растворяющемся железном электроде при стационарно потенциале —0,2÷ —0,3 V в кислой среде протекают два процесса:



$$Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e$$
$$2H^{+} + 2e \rightarrow H_2.$$

При наложении анодной поляризации потенциал быстро смещаетс в сторону положительных значений. После достижения потенциала, рав ного —0,052 V, на электроде начинают образовываться окислы FeO Fe₂O₃. Образование окиси железа Fe_2O_3 при потенциалах $\varphi \geqslant -0{,}051$ V вероятно, идет беспрепятственно, так как этот окисел вряд ли может под вергаться быстрому электрохимическому восстановлению по реакция 1—8 табл. 1 из-за его весьма малой электропроводности.

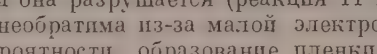
После накопления некоторого количества плохопроводящих окисло истинная плотность тока в порах этого слоя возрастает.

По существующим представлениям (см. [1]), это ведет к быстрому рост потенциала вплоть до значения, отвечающего выделению кислорода. Пр $\varphi = 0{,}58$ V на поверхности электрода под слоем окислов образуется пас сивная пленка, и дальнейшее растворение железа почти прекращается

Высказанное выше предположение о близости свойств вещества пас сивной пленки и магнитной окиси железа позволяет уточнить картину анод ной пассивации железа.

Пассивирующая пленка не может возникать по реакции, обратно той, по которой она разрушается (реакция 11 табл. 1), так как эта реак ция, конечно, необратима из-за малой электропроводности FeO.

По всей вероятности, образование пленки происходит в результат непосредственного окисления железа по схеме:



$$3Fe^{+} + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 8H^{+} + 8e.$$

Эта реакция может иметь место при потенциалах $\varphi \geqslant -0{,}085$ V. Од нако, как уже говорилось, при $\varphi \leqslant 0{,}58$ V пассивная пленка электрохи мически восстанавливается до FeO и Fe^{++} (aq). Следовательно, в этом интервале потенциалов пассивирующая пленка может возникнуть только когда скорость ее образования будет превышать скорость разрушения Сейчас пока трудно судить, какие именно условия способствуют установ лению благоприятствующих пассивации соотношений скоростей. Ясно только, что вероятность этого должна увеличиваться при приближени потенциала к величине $\varphi_a = 0{,}58$ V. Действительно, Бартлетт и Стефен сон [14] показали, что временное, неустойчивое пассивирование железа в 1 N H_2SO_4 может происходить в интервале потенциалов от 0,4 до 0,58 V

Нам кажется, что образование пассивирующей пленки происходит и при потенциалах, равных 0,10—0,15 V наряду с процессами анодного растворения железа и образования FeO и Fe_2O_3. Условием этого явля ется, по-видимому, достаточно высокая плотность поляризующего тока, превышающая некоторую критическую величину, равную 0,2—0,3 А/см² (см. [1]). Существование критической плотности тока трудно объяснить, если считать, что приводящий к пассивации скачок потенциала на кривой «φ — τ» (рис. 4) вызывается ростом плотности тока в порах слоя закиси железа. В наших опытах длительная анодная поляризация электрода «докритическими» токами приводила к образованию весьма толстых слоев окислов, но пассивация не наступала.

О малой вероятности сильного возрастания истинной плотности тока на поверхности железа в результате образования слоя непроводящих окислов говорят также приведенные выше результаты измерения емкости электродов (табл. 3). Появление на поверхности электрода слоя окислов снижает емкость двойного слоя, а следовательно, и площадь активной поверхности металла в 1,5—3 раза. Повышение плотности тока в 1,5—3 раза не может привести к возрастанию потенциала до 0,58 V; для этого необходима плотность тока, равная 17 см² [11].

По-видимому, резкий подъем потенциала, приводящий к пассивации леза, обусловлен возникновением пассивирующей пленки под слоем О и Fe_2O_3. Такое раннее пассивирование не имело места в опытах анка, Бартлетта и Стефенсона, установивших, что анодная пассиваия происходит при $\varphi = 0{,}58$ V из-за того, что особые методики, котоми пользовались эти авторы (см. [1]) позволяли наблюдать поведение галла в области потенциалов от 0,1 до 0,58 V только при «докритиких» плотностях тока.

Выражаем глубокую признательность А. И. Шултину за постоянное имание к этой работе и ценные дискуссии. Благодарим также . Д. Кондращева, любезно взявшего на себя проведение рентгеноструктурного анализа.

ВЫВОДЫ

1. На основании аналогии электрохимического поведения магнитной оси железа и пассивного железного электрода высказано предположеое об энергетической и стехиометрической близости вещества пассивиющей пленки и Fe_3O_4.

2. Высказано предположение о том, что активирование пассивного леза в кислых растворах происходит в результате восстановления пассвирующей пленки по следующей реакции:

$$Fe_3O_4 + 6H^+ + 2e \rightarrow FeO + 2Fe^{++} + 3H_2O.$$

3. Показано, что в интервале потенциалов от —0,05 до +0,58 V на верхности активного железа происходит электрохимическое образоваe FeO и Fe_2O_3.

4. На основании полученных опытных данных и анализа работ друх авторов предложена схема процессов, протекающих на железном элекоде при его активировании и пассивировании в кислых растворах.

Государственный институт прикладной химии Ленинград

Поступила 3.V.1956.

ЛИТЕРАТУРА

. А. М. Сухотин, Усп. химии, 25, 312, 1956.
. H. Beinert, K. F. Bonhoeffer, Zs. Elektrochem., 47, 441, 536, 1941.
. K. J. Vetter, Zs. phys. Chem., 202, 1, 1953.
. K. J. Vetter, Zs. Elektrochem., 58, 230, 1954.
. K. J. Vetter, Zs. phys. Chem., N. F., 4, 165, 1955.
. K. G. Weil, Zs. Elektrochem., 59, 711, 1955.
. K. G. Weil, K. F. Bonhoeffer, Zs. phys. Chem., N. F., 4, 175, 1955.
. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Circular, Nat. Bur. of St. 500, 1952.
. U. F. Franck, K. G. Weil, Zs. Elektrochem., 56, 814, 1952.
. M. Prażák, V. Prażák, Сб. Чехословацких химических работ, 21, 73, 1956
. U. F. Franck, Zs. Naturforsch. 4a, 378, 1949.,
. K. F. Bohnhoeffer, U. F. Franck, Zs. Elektrochem., 55, 180, 1951.
. K. F. Bonhoeffer, Zs. Metallkunde, 44, 77, 1953.
. J. H. Bartlett, L. Stephenson Journ. Electrochem. Soc., 99, 504, 1952.

ON THE PASSIVITY OF IRON IN ACID SOLUTIONS

A. M. Suchotin and *K. M. Kartasheva*

(*Leningrad*)

Summary

From the similarity in the electrochemical behaviors of magnetite and passive iron electrode, it has been suggested that there is a close analogy between the ergy and stoichiometry of the passivating film and Fe_3O_4. It has been proposed that the tivation of passive iron in acid solution takes place because of reduction of the passivaig film according to the reaction: $Fe_3O_4 + 6H^+ + 2e \rightarrow FeO + 2Fe^{++} + 3H_2O$

In the potential range—0.05 to 0.58 V the electrochemical formation of FeO and Fe_2O_3 been shown to take place on the iron surface.

On the basis of the experimental data obtained and of an analysis of the works of er authors, a mechanism has been proposed for the processes taking place on the iron ctrode during its activation and passivation in acid solution.

ГАЗОВОЕ ИНИЦИИРОВАНИЕ ДВУОКИСЬЮ АЗОТА ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Е. Т. Денисов и Н. М. Эмануэль

Применение газового инициирования реакций окисления в начальн период развития процесса оказалось весьма эффективным при проведен ряда реакций [1—3]. Особенно интересными оказались результаты, пол ченные при газовом инициировании процесса окисления сжиженно бутана при температурах, близких к критической. Эти опыты позволи поставить вопрос о переводе ряда высокотемпературных газофазных п цессов окисления на режимы жидкофазного окисления при более низк температурах, вплоть до критической. Естественно, что при этом при дится работать в аппаратуре, позволяющей использовать повышенн давления. Наряду с этим по-прежнему остается актуальной задача исс дования процессов окисления жидких углеводородов, имеющих низк температуру кипения и поэтому требующих применения повышенных д лений. Процессы окисления циклогексана в силу этого должны также п водиться под давлением. Изучая специфические особенности процес окисления различных углеводородов в жидкой фазе, при различных т пературах, вплоть до критической, мы можем составить представлени зависимости этих особенностей от строения окисляющегося вещест Настоящая работа посвящена исследованию кинетических характерист инициированного двуокисью азота окисления циклогексана, как прост шего представителя нафтеновых углеводородов. Вся интерпретация оп ных данных основана на теории вырожденных цепных разветвлен Н. Н. Семенова. Эта теория позволяет понять в общих чертах особенно газового инициирования. Однако требуется дальнейшее исследова химизма искусственной инициирующей стадии, создаваемой в начальн период развития процесса, для того чтобы можно было построить полн картину этого нового эффективного способа стимулирования окислите ных процессов.

КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ С ВЫРОЖДЕННЫМ РАЗВЕТВЛЕНИЕМ НА ПРОМЕЖУТОЧНОМ ПРОДУКТ

Первоначальная кинетическая характеристика катализирующих в действий на вырожденно-разветвленные цепные процессы была рассмотре в работе одного из нас [2]. При этом на примере реакции с вырожд ным разветвлением на конечном продукте было показано, что инициру щее воздействие важно лишь для начального периода развития реакц а затем даже прекращение инициирования не оказывает сколько-нибу заметного влияния на ход процесса. Такая модель может служить ли первым приближением при рассмотрении вопроса о катализе цепных акций с вырожденным разветвлением.

В реальных процессах окисления вырожденное разветвление про ходит, как правило, на промежуточном продукте. Общая схема так процессов будет следующей: $RH \rightarrow P \rightarrow K$, где промежуточный проду P, ответственный за вырожденное разветвление, образуется и расходу ся по цепному механизму. Действие газового инициатора можно р сматривать с точки зрения цепной теории, как способ создания высо постоянной скорости зарождения цепей [2]. Так как эта скорость $w_{ок}$

аздо больше скорости зарождения свободных радикалов w_0 без участия нициатора, то последней можно пренебречь. При достаточно длинных епях можно пренебречь расходованием продукта P по реакции выроженного разветвления по сравнению со скоростью реакции этого продукта о свободными радикалами.

Рассмотрим, прежде всего, случай линейного обрыва цепей. При выолнении условия стационарности для скорости образования продукта P ожно написать уравнение:

$$\frac{d\,[\mathrm{P}]}{dt} = (k\,[\mathrm{RH}] - k^{\mathrm{p}}\,[\mathrm{P}])\,\frac{k_0^{\mathrm{p}}\,[\mathrm{P}] + w_{\text{ок}}}{k_{\text{обр}}},$$

котором k и k^{p} — константы скорости реакции радикалов с RH и P оответственно, k_0^{p} — константа скорости вырожденного разветвления, $k_{\text{обр}}$ — константа скорости линейного обрыва.

Полагая $d\,[\mathrm{P}]\,/\,dt = 0$, находим, что

$$P_{\text{макс}} = \frac{k\,[RH]}{k^{\mathrm{p}}}.$$

Введя новые переменные:

$$\eta = \frac{[P]}{P_{\text{макс}}};\ \tau = tk^{\mathrm{p}}\,\frac{k_0^{\mathrm{p}}}{k_{\text{обр}}}\,P_{\text{макс}};\ \omega_{\text{ок}} = \frac{w_{\text{ок}}}{k_0^{\mathrm{p}} P_{\text{макс}}},$$

олучаем уравнение

$$\frac{d\eta}{d\tau} = (1 - \eta)\,(\omega_{\text{ок}} + \eta).$$

Iосле интегрирования находим

$$\eta = \omega_{\text{ок}}\,\frac{e^{(1+\omega_{\text{ок}})\,\tau} - 1}{e^{(1+\omega_{\text{ок}})\,\tau} + 1}.$$

Без инициирования, когда $\omega_0 \ll \omega_{\text{ок}}$ и $\omega_0 \ll 1$,

$$\eta = \omega_0\,\frac{e^{\tau} - 1}{e^{\tau} + 1}.$$

Кинетические кривые для η при $\omega_0 = 0{,}001$ и при $\omega_{\text{ок}} = 0{,}1$ показаны а рис. 1 (кривые *1*, *5*). Отчетливо видно, что в случае инициирования еакция особенно резко ускоряется в начальный период своего развития. Если инициирование осуществляется в течение некоторого периода времени τ_1, то при $\tau \leqslant \tau_1$

$$\eta = \omega_{\text{ок}}\,\frac{e^{(1+\omega_{\text{ок}})\,\tau} - 1}{e^{(1+\omega_{\text{ок}})\,\tau} + 1},$$

начиная с момента τ_1

$$\frac{d\eta}{d\tau} = (1 - \eta)\,(\eta + \omega_0) \approx (1 - \eta)\,\eta$$

при малых ω_0), откуда

$$\eta = \frac{1}{1 + \frac{1 - \eta_1}{\eta_1}\,e^{-(\tau - \tau_1)}}.$$

Кинетические кривые для η при различной продолжительности начального инициирования показаны на рис. 1 (кривые *2—4*).

Из рисунка видно, что изменение в кинетике накопления промежуточного продукта после прекращения инициирования тем меньше, чем больше

глубина окисления, на которой прекращается инициирование. Нетрудно получить соотношение между глубиной окисления и $\omega_{ок}$, при выполнении которых еще можно или уже нельзя заметить изменение в кинетике накопления Р после прекращения инициирования.

Допустим, что мы можем заметить изменение в скорости накопления η, если оно больше 10%, и не можем заметить, если оно меньше 1%. Тогда

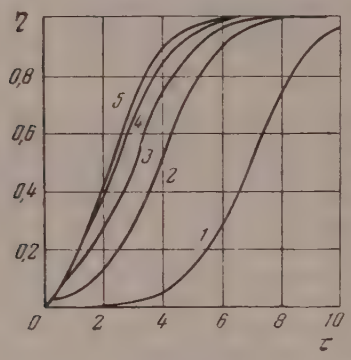


Рис. 1.

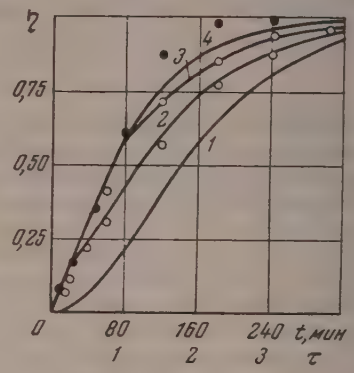


Рис. 2.

Рис. 1. Кривые функции $\eta = \omega_0 \dfrac{e^{(1+\omega_0)\tau} - 1}{e^{(1+\omega_0)\tau} + 1}$ при непрерывном инициировании: с $\omega_0 = 0{,}001$ (кривая *1*) и с $\omega_{ок} = 0{,}1$ (кривая *5*) и при начальном инициировании с $\omega_{ок} = 0{,}1$ (кривые *2—4*)

Рис. 2. Кривые η при квадратичном обрыве цепей: *1* $\eta = \left(\dfrac{e^{\tau} - 1}{e^{\tau} + 1}\right)^2$ (без инициирования); *4* $\eta = \left(\dfrac{2{,}84\, e^{1{,}3\tau} - 1}{2{,}84\, e^{1{,}3\tau} + 1}\right)^2$ 1,3 — 0,3 (непрерывное инициирование); *2 — 3* — при начальном инициировании. Кружками обозначены результаты анализа на кетон $\eta = \dfrac{[\text{кетон}]\,[\text{RH}]_0}{[\text{кетон}]_{max}\,[\text{RH}]}$ в опыте с непрерывным инициированием (черные) и в опытах с 20- и 80-минутным инициированием при 140° С (светлые)

прекращение инициирования по излому кинетической кривой продукта Р можно будет заметить при

$$\omega_{ок} \geqslant \frac{0{,}1\,\eta + \omega_0}{0{,}9} \approx 0{,}11\,\eta \qquad (I)$$

и нельзя заметить при

$$\omega_{ок} \leqslant \frac{0{,}01\,\eta + \omega_0}{0{,}99} \approx 0{,}01\,\eta. \qquad (II)$$

Рассмотрим вопрос о том, как скажется влияние температуры окисления на степени замедления реакции после прекращения инициирования. Так как $\omega_{ок} = w_{ок}\, k_0^{р}\, P_{макс}$ и $\eta = [P] / P_{макс}$, то в случае, когда можно пренебречь малым ω_0, неравенство (1) запишется в виде

$$\frac{w_{ок}}{k_0^{р}\, P_{макс}} \geqslant 0{,}11\, \frac{[P]}{P_{макс}},$$

откуда $\frac{w_{ок}}{k_0^р} \geqslant 0{,}11\,[P]$ или

$$\text{const} \cdot e^{(E_0^р - E_{ок})/RT} \geqslant 0{,}11\,[P], \qquad (III)$$

где $E_0^р$ — энергия активации реакции вырожденного разветвления, а $E_{ок}$ — энергия активации реакции зарождения свободных радикалов под действием инициатора. Из этого неравенства видно, что при $E_0^р > E_{ок}$ повышение температуры должно приводить к уменьшению глубины превращения, на которой реакция не будет «чувствовать» прекращения инициирования. Иными словами, чем выше температура окисления, тем менее продолжительным должен быть период начального стимулирования процесса.

При квадратичном обрыве цепей для промежуточного продукта получаем следующее уравнение:

$$\frac{d\eta}{d\tau} = (1 - \eta)\sqrt{\eta + \omega_{ок}},$$

в котором

$$\eta = \frac{[P]}{P_{макс}}, \quad \tau = tk^р\sqrt{\frac{k_0^р P_{макс}}{k_{обр}}}, \quad \omega_{ок} = \frac{v_{ок}}{P_{макс} k_0^р}.$$

После интегрирования находим

$$\eta = \left(\frac{Ce^{\sqrt{1+\omega_{ок}}\,\tau} - 1}{Ce^{\sqrt{1+\omega_{ок}}\,\tau} + 1}\right)^2 (1 + \omega_{ок}) - \omega_{ок},$$

где $C = \frac{\sqrt{1+\omega_{ок}} + \sqrt{\omega_{ок}}}{\sqrt{1+\omega_{ок}} - \sqrt{\omega_{ок}}}$. Кинетические кривые η при $\omega_{ок} = 0{,}3$ и при $\omega_0 \ll 1$ показаны на рис. 2 (кривые *1* и *4*). При начальном инициировании в течение τ_1 для $\tau_1 \leqslant \tau$, η описывается уравнением: $\eta_1 = \left(\frac{Ae^{\tau} - 1}{Ae^{\tau} + 1}\right)^2$, где $A = \frac{\sqrt{1+\eta_1} + \sqrt{\eta_1}}{\sqrt{1+\eta_1} - \sqrt{\eta_1}}$ (ω_0 очень мало, и мы им пренебрегаем).

Кинетические кривые при прекращении инициирования в различные моменты времени показаны на рис. 2. Допуская, как и для случая линейного обрыва, что можно заметить изменение скорости в 10% и больше, но нельзя заметить изменение в 1% и меньше, получаем, что при $\omega_{ок} \geqslant 1{,}25\,(0{,}2\,\eta_1 + \omega_0)$ излом кинетической кривой отчетливо виден, а при $\omega_{ок} \leqslant 1{,}02\,(0{,}02\,\eta + \omega_0)$ он практически не заметен. Изложенное выше теоретическое рассмотрение вопроса об инициировании цепных вырожденно-разветвленных реакций приводит к следующим общим выводам. Создание высокой скорости зарождения свободных радикалов резко ускоряет реакцию в начальный период ее развития. Прекращение инициирования цепей в идущей реакции может не сказаться на кинетике промежуточного продукта, если достигнута достаточная глубина реакции, а $\omega_{ок}$ не слишком велика.

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА ПРИ ИНИЦИИРОВАНИИ ПРОЦЕССА ДВУОКИСЬЮ АЗОТА

Опыты проводились на автоклавной установке для изучения кинетики жидкофазных реакций [4]. В автоклав загружалось 180 *мл* циклогексана, в барботер, охлажденный сухим льдом, помещалось определенное количество жидкой двуокиси азота. Затем автоклав наполнялся сжатым воздухом до давления 30 атм и нагревался до температуры опыта. После установления температуры опыта барботер размораживался теплой водой, и на него надевалась баня, в которой поддерживалась постоянная температура (0 или 20°С). Скорость продувания воздуха устанавливалась при 110°С 30 *л/час*,

при 140°С 50 *л/час*. Скорость подачи двуокиси азота в автоклав определялась те пературой барботера и скоростью продувания воздуха. Продолжительность инициир вания определялась по количеству загруженной в барботер двуокиси азота и скорос ее подачи.

Анализ продуктов окисления проводился следующим образом. В опытах при 110 кетон (циклогексанон) определялся на спектрофотометре в виде 2,4-динитрофени гидразона [5], спирт (циклогексанол) определялся алкилнитритным методом [(предварительно мы убедились, что циклогексилнитрит не образуется в ходе самой р акции). В опытах при 140°С кетон определялся по реакции с гидроксиламином, спи определялся на ИКС-11 по методике, разработанной Н. Ф. Казанской и Г. Б. Мел зовой, перекиси — йодометрически, эфиры — омылением спиртовой щелочью, ки лоты — титрованием спиртовой щелочью.

Низкотемпературное окисление циклогексана (110°С) проводилось при продув нии со скоростью 30 *л/час* воздуха, содержащего 2% двуокиси азота. Без инициир

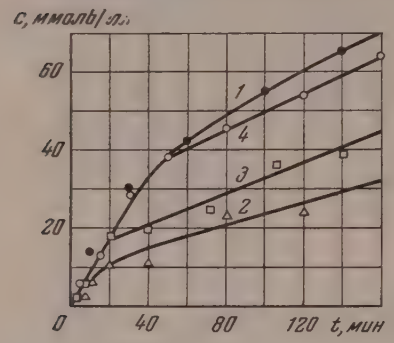


Рис. 3.

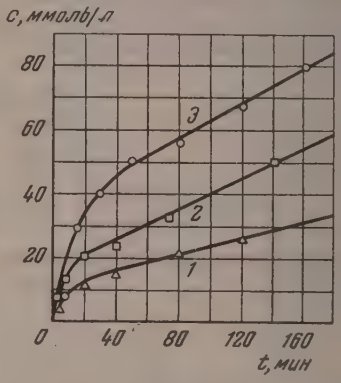


Рис 4.

Рис. 3. Кинетические кривые кетона при инициированном окислении циклогексан при 110°С: *1* — непрерывное инициирование; *2*—10-минутное; *3*—20-минутное; *4* 40-минутное

Рис. 4. Кинетические кривые спирта при инициированном окислении циклогексан при 110°С : *1*—10-минутное; *2* — 20-минутное; *3*—40-минутное инициирование

вания окисление при этой температуре практически не идет. Кинетические кривые н копления кетона и спирта при различной продолжительности инициирования (1 20, 40 мин.) показаны на рис. 3 и 4. Отчетливо видно, что прекращение инициирова ния приводит к замедлению образования как спирта, так и кетона. В соответствии с вы водами теории вырожденно-разветвленных реакций излом на кинетических кривы продуктов окисления после прекращения инициирования тем меньше, чем больш глубина реакции. Окисление при 140°С проводилось со скоростью продувания воздух 50 *л/час* с содержанием двуокиси азота 0,4%.

На рис. 2 результаты анализа на кетон в опытах с непрерывным ини циированием и с инициированием в течение 80 и 20 мин. сопоставлены с тео ретическими кривыми. Теоретические кривые вычислены по соответствую щим формулам для квадратичного обрыва цепей ($\omega_{ок} = 0{,}3$). Из рисунк видно, что экспериментальные данные удовлетворительно описываются уравнениями, выведенными на основе теории вырожденно-разветвленны цепных реакций. Однако следует отметить, что воздействие двуокиси азота на реакцию окисления циклогексана не сводится только к инициирова нию цепей, но приводит к более глубоким изменениям. Инициировани двуокисью азота приводит к снижению предельных концентраций проме жуточных продуктов — циклогексанона, циклогексанола, гидроперекиси циклогексила. В качестве примера можно привести кинетические кривы спирта (рис. 5). В противоположность кетону кинетическая кривая спирта не претерпевает излома после прекращения подачи двуокиси азота. На оборот, чем короче период начального инициирования, тем больше макси мальная концентрация спирта, которой он достигает в ходе реакции. Ки-

тика образования сложных эфиров одинакова в опытах с различной одолжительностью инициирования двуокисью азота. Кроме циклогекнона, прекращение инициирования сказывается на кинетике образоваия кислот, среди которых главным продуктом является адипиновая кисота (рис. 6). Этот результат также соответствует выводам теории цепных рожденно-разветвленных реакций.

Изложенные выше результаты приводят к следующим выводам. Основе воздействие двуокиси азота на реакцию окисления циклогексанона ключается в инициировании цепей. Кинетические кривые главных проктов реакции — циклогексанона (главного промежуточного продукта) адипиновой кислоты (основного конечного продукта) удовлетворительно

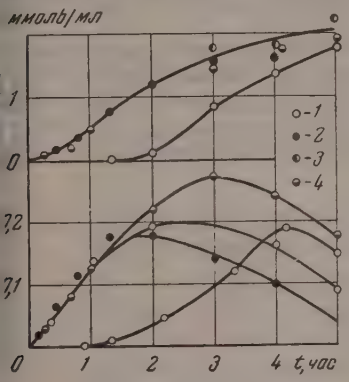


Рис. 5.

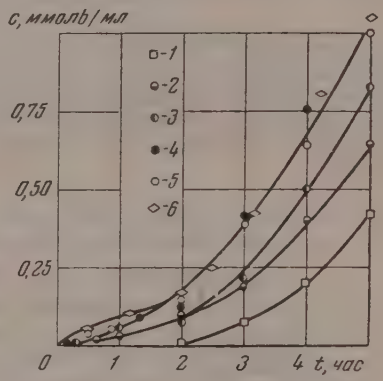


Рис. 6.

ис. 5. Кинетические кривые спирта (внизу) и сложных эфиров (вверху) при окислеии циклогексана при 140°С: *1* — окисление без инициирования; *2* — окисление непрерывным инициированием; *3* — окисление с 80-минутным инициированием; *4* — окисление с 20-минутным инициированием

ис. 6. Кинетические кривые адипиновой кислоты в опытах при 140°С: *1* — без инициирования; *2* — с 20-минутным инициированием; *3* — с 80-минутным; *4* — с непрерывным инициированием; *5* — с 0,02 мол.% стеарата кобальта; *6* — при одновременном инициировании и катализе стеаратом кобальта

писываются теоретическими уравнениями. Другим воздействием двукиси азота на реакцию является снижение предельных концентраций ромежуточных продуктов. Для тех продуктов, которые образуются и расодуются цепным путем, это можно объяснить тем, что при инициированом окислении иной состав радикалов, ведущих окислительные цепи, и, едовательно, иное соотношение между скоростями образования и расхоования данного промежуточного продукта.

С точки зрения теории можно придти к следующему выводу: чем льнее инициирующее воздействие, тем скорее развивается реакция, тем ольше выход конечных продуктов реакции. Однако опыт с более интенсивым инициированием двуокисью азота при 140° (40-минутное инициирование 3% NO_2 при скорости продувания воздуха 50 *л/час*) показал, что ри этом рано начинается осмоление. Поэтому должен существовать оптиальный режим инициирования, при котором можно обеспечить быстое развитие процесса окисления, сведя к минимуму нежелательные поочные реакции.

О ХИМИЗМЕ ГАЗОВОГО ИНИЦИИРОВАНИЯ ДВУОКИСЬЮ АЗОТА

Для выяснения механизма воздействия двуокиси азота на окисление глеводорода большой интерес представляет идентификация азотсодерщих продуктов в окисленном циклогексане. Анализ выходящего из

автоклава воздуха показал, что окислы азота в нем отсутствуют. Д обнаружения азотсодержащих органических соединений был использов метод инфракрасной спектроскопии. Он показал, что нитроциклогекс не образуется в сколько-нибудь заметных количествах (отсутствова полосы 1500 и 1380 $см^{-1}$) [7]. Среди продуктов окисления был обнар жен эфир циклогексанола и азотной кислоты (по полосам поглощен 1275 и 1635 $см^{-1}$). Циклогексилнитр не является в условиях окисления ст бильным продуктом. Об этом говор изменение оптической плотности пол сы 1635 $см^{-1}$ в опыте с 40-минутн инициированием двуокисью азота п 110°С (табл. 1).

Таблица 1

Время, мин	5	15	30	80
D	0.13	0.31	0.29	0.17

При низкотемпературном инициированном окислении циклогекса (110°С) наряду со слабыми органическими кислотами образуется сильн кислота (по-видимому, азотная), которая оттитровывалась с индикатор бромфенолблау. В табл. 2 приведены результаты титрования этой кисло в одном из опытов в сопоставлении с количеством поглощенной двуоки азота.

Таблица 2

Время, мин.	10	30	60	100	140	180
Количество погл. NO_2, *ммоль/л*	16,7	50	100	167	230	300
Количество HNO_3, *м-экв/л*	6	18	30	36	40	38

Из табл. 2 видно, что концентрация азотной кислоты гораздо мень количества поглощенной двуокиси азота и стремится по мере протекан реакции к некоторой постоянной величине. Это говорит о том, что кисло является промежуточным продуктом при инициированном NO_2 окислен циклогексана. В опытах при 140° С азотная кислота не обнаружен Основываясь на этих данных, можно наметить следующую макроско ческую последовательность превращений двуокиси азота

$$NO_2 \rightarrow HNO_3 \rightarrow C_6H_{11}ONO_2.$$

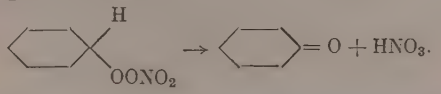
Проведенное нами сопоставление экспериментальных данных с данны расчета показало, что данные опыта в основном совпадают с вывода цепной теории. Не подлежит сомнению, что инициирующая роль двуоки азота заключается в существенном облегчении процесса зарождения св бодных радикалов. Известно [8, 9], что нитрование циклогексана дв окисью азота протекает с образованием свободных радикалов:

$$RH + NO_2 \rightarrow R\cdot + HNO_2, \quad (1)$$

$$R\cdot + NO_2 \rightarrow RNO_2 \text{ / } RONO \quad (2)$$

При инициировании окисления циклогексана радикал R, образовавщи ся по реакции (1), реагирует с кислородом, давая радикал RO_2. Дв окись азота сама по себе является слабым радикалом, и естественно пре положить, что она реагирует с другими радикалами системы, обрыв цепи. Так как в процессах окисления ведущим радикалом является RO то в результате рекомбинации должно образоваться соединение соста RO_2NO_2. Известно, что при нитровании циклогексана пятиокисью азо

присутствии следов кислорода образуется соединение, которому приписывают подобную структуру [7]. Однако в окисленном циклогексане мы не обнаружили полос поглощения, которые приписываются этому соединению. По-видимому, в условиях окисления это соединение быстро распадается, например, по схеме:



На основе этих предварительных экспериментальных данных можно предложить следующую гипотетическую схему для инициирования двуокисью азота окисления циклогексана:

$$NO_2 + C_6H_{12} \rightarrow C_6H_{11}\cdot + HNO_2 \quad \text{(инициирование);}$$

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_{11}\cdot + O_2 \rightarrow C_6H_{11}O_2^{\cdot} \\ C_6H_{11}O_2^{\cdot} + C_6H_{12} \rightarrow C_6H_{11}O_2H + C_6H_{11}\cdot \end{array}\right\} \text{(продолжение цепи);}$$

$$C_6H_{11}O_2^{\cdot} + NO_2 \rightarrow C_6H_{10}O + HNO_3 \quad \text{(обрыв);}$$

$$HNO_3 + C_6H_{11}OH \rightarrow C_6H_{11}ONO_2 + H_2O.]$$

СОВМЕСТНОЕ ДЕЙСТВИЕ ГАЗОВОГО ИНИЦИРОВАНИЯ И КАТАЛИЗА СТЕАРАТОМ КОБАЛЬТА ПРИ ОКИСЛЕНИИ ЦИКЛОГЕКСАНА

Как известно [10], стеарат кобальта ускоряет окисление циклогексана. Поэтому представлялось интересным сравнить действие инициатора — двуокиси азота, и катализатора — стеарата кобальта. Оказалось, что при 140° С 0,02 мол. % стеарата кобальта так же ускоряют реакцию, как и непрерывное инициирование двуокисью азота со скоростью 0,2 мол. %

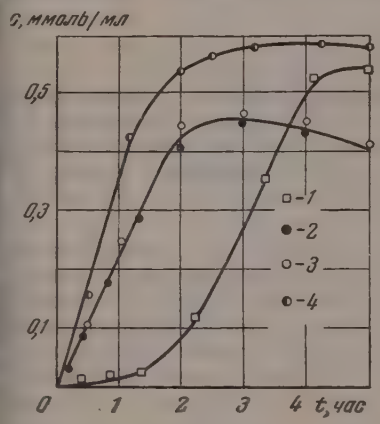


Рис. 7.

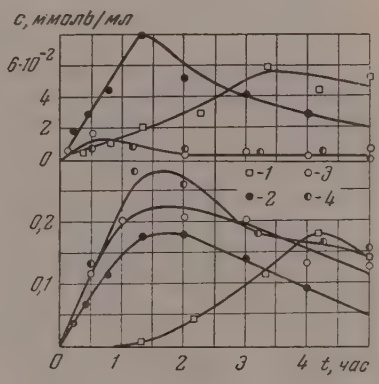


Рис. 8.

Рис. 7. Кинетические кривые кетона в опытах при 140°С: *1* — без инициирования; *2* — с непрерывным инициированием; *3* — при катализе 0,02 мол.% стеарата кобальта; *4* — при одновременном воздействии инициатора (40 мин.) и катализатора

Рис. 8. Кинетические кривые спирта (внизу) и перекиси (вверху) в опытах при 140°С: *1* — без инициирования; *2* — с непрерывным инициированием; *3* — при катализе 0,02 мол.% стеарата кобальта; *4* — при совместном воздействии инициатора и катализатора

NO_2 в час. Накопление кислоты и кетона идет практически одинаково (рис. 6 и 7). Заметно отличаются кинетические кривые спирта, и резко отличаются кинетические кривые перекиси (рис. 8). Задача еще более сильного ускорения окисления циклогексана встречается со следующими

трудностями. Реакцию окисления можно ускорить, увеличивая мощност инициирования и повышая температуру. Однако это, как показывае опыт, приводит к тому, что очень рано начинают идти процессы смолооб разования. При окислении со стеаратом кобальта смолообразование иде гораздо медленнее, и выпадающая при остывании окисленного циклоге сана адипиновая кислота получается чище. Сочетание инициирования дву окисью азота с катализом стеаратом кобальта позволяет существенно уско рить реакцию, не вызывая сильного смолообразования. Окисление прово дилось в присутствии 0,018 мол. % стеарата кобальта при 40-минутно инициировании двуокисью азота. Из рис. 7 и 8 видно, что соединение ка тализа с газовым инициированием приводит к повышению выходов глав ных продуктов реакции — циклогексанона и адипиновой кислоты. Кине тическая кривая перекиси практически совпадает с аналогичной криво катализированного окисления. Возрастает максимальная концентраци спирта. Результаты опытов по инициированному и катализированному окислению циклогексана при 140° С и продолжительности окислени 5 час. представлены в табл. 3

Таблица 3

Опыт	Глубина окисления, мол. %	Выход кислоты, мол. % от окисленного C_6H_{12}	Выход кетона, мол. %
Автоокисление	14,8	30	37
Инициирование NO_2 20 мин.	16	43	27
Инициирование NO_2 80 мин.	18	48	25
Постоянное инициирование	19	57	22
Катализ стеаратом кобальта	18,5	58	23
Катализ + инициирование NO_2	22	51,5	27

ВЫВОДЫ

1. На основе теории вырожденных разветвлений Н. Н. Семенова рас смотрена кинетика промежуточного продукта в цепной схеме: RH → R → K при линейном и квадратичном обрыве цепей и воздействии инициа тора в начальный период развития реакции. Определены условия, при которых прекращение инициирования практически не сказывается на ходе кинетической кривой промежуточного продукта.

2. Изучена кинетика окисления циклогексана при инициировании двуокисью азота при температурах 110 и 140° С. Показано, что инициро вание резко ускоряет окисление циклогексана. Прекращение инициро вания приводит в соответствии с теорией к замедлению образования цик логексанона и адипиновой кислоты. Однако могут быть найдены такие условия, при которых непродолжительное воздействие газового инициато ра после его выключения практически не вызовет излома кинетических кривых продуктов реакции.

3. Спектроскопически доказано образование циклогексилнитрата при инициировании двуокисью азота окисления циклогексана. При низкотем пературном инициированном окислении образуется азотная кислота.

4. Показано, что совместное действие газового инициирования и ката лиза стеаратом кобальта приводит к еще более резкому ускорению реак ции, особенно в начальный период ее развития.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 12.V.1956.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Журн. физ. химии, 30, 847, 1956.
2. Н. М. Эмануэль, ДАН, 102, 559, 1955.
3. Н. М. Эмануэль, ДАН, 110, 245, 1956.
4. И. В. Березин, Кандидатская диссертация, МГУ, 1953.

. G. R. Lappin, L. C. Clark, Anal. Chem., 23, 541, 1951.
. С. А. Щукарев, С. Н. Андреев, И. А. Островская, Журн. анал. химии, 9, 354, 1954.
. J. C. D. Brand, Journ. Amer. Chem. Soc., 77, 2703, 1955.
. А. И. Титов, М. К. Матвеева, Журн. общ. химии, 23, 238, 1953.
. А. И. Титов, Журн. общ.химии, 16, 1896, 1946.
. Е. Т. Денисов и Н. М. Эмануэль, Журн. физ. химии, 30, 2327, 2499, 1956.

THE GASEOUS INITIATION BY NITROGEN DIOXIDE OF THE OXIDATION OF CYCLOHEXANE IN THE LIQUID PHASE

E. T. Denisov and *N. M. Emanuel'*

(*Moscow*)

Summary

The kinetics of the intermediate product in the chain reaction RH → P → K on ear and quadratic relations for chain termination and the effect of the initiator in the ginning period of chain development have been examined in the light of N. N. Semev's degenerate branching theory. The conditions have been determined at which the pping of initiation has practically no effect on the shape of the kinetic curve for the termidiate.

The kinetics of the nitrogen dioxide initiated oxidation of cyclohexane have been died at temperatures of 110 and 140°. Initiation has been shown to sharply increase the dation. In conformity with the theory the stoppage of initiation slows down the rate formation of cyclohexanone and adipic acid. Conditions may be found, however, at ich the short action of the initiator after exclusion of the latter causes practically no ak in the rate curves of the reaction products.

The formation of cyclohexyl nitrate in the nitrogen dioxide initiated oxidation of lohexane has been demonstrated spectroscopically. Low temperature initiation of the dation leads to the formation of nitric acid.

It has been shown that the combined action of gaseous initiation and cobalt stearate alysis causes a still sharper rise in the reaction rate, especially in the early stages of elopment of the reaction.

К ВОПРОСУ О МЕЖКРИСТАЛЛИТНЫХ ПРОСЛОЙКАХ В КРИСТАЛЛОФОСФОРАХ

В. Ф. Писаренко

В работе [1] приведены четыре лауэграммы монокристаллов Na KCl, NaCl(Ag^-), KCl(Ag^-). Эти рентгенограммы, по мнению авторов должны подтвердить существование микрогетерогенной структуры к сталлофосфоров NaCl(Ag^-), KCl(Ag^+), предположение о котором авто [2, 3] ввели в связи с аддитивным окрашиванием смешанных кристалл

Рентгенограммы, приводимые в [1] и относимые авторами к чистым нокристаллам NaCl и KCl, имеют нераздвоенные интенсивные лауэпят расположенные в известном порядке. Лауэграммы, приписываемые к сталлофосфорам NaCl(Ag^+), KCl(Ag имеют то же расположение пятен, все пятна раздвоены. Такое раздвое пятен авторы объясняют существо нием блоков, которые расположены кристалле так, что отражающие од именные плоскости одного блока ставляют некоторый угол с плос стями тех же индексов других блок Эта субструктура не уничтожается да при очень длительном отжиге, так объединению блоков мешают ионы A расположенные по их границам.

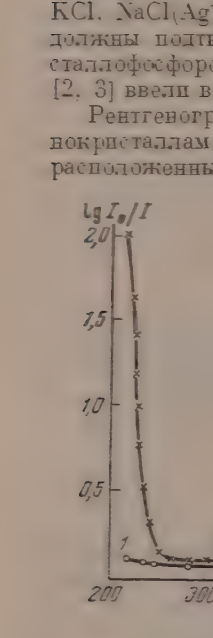


Рис. 1.

Такое объяснение, однако, сом тельно, поскольку известно [4], блочная структура монокристалл приводит лишь к частичному уве чению коэффициента поглощения в правлениях, соответствующих норма ным лауэпятнам, расширению этих тен, но не к раздвоению.

Раздвоение пятен должно происходить в идеальных кристаллах вел ствие многократного отражения рентгеновских лучей внутри кристал Подобное явление наблюдалось Бергом [5], Сакисака и Сумото [6]. ким образом из литературных источников следует, что лауэпятна долж разделяться у кристаллов, имеющих идеальную, а не блочную структу Факты, изложенные в работе [1], несогласуются с этими представления

С целью проверки мы повторили опыты авторов [1] с NaCl NaCl(Ag^-). Были выращены два монокристалла NaCl по методу Киро лоса. В один из них не вводилось никаких добавок, в другой вводил около 1 *мол* % (в расплаве) AgCl. Кристаллы после выращивания охла дались от 750° С до комнатной температуры за 12 час. Из таких крист лов были выколоты пластинки размером 10×10×5 *мм*³. Чистота крист лов проверялась по спектру поглощения, измеренному на спектроф метре СФ-4. Рис. 1 показывает спектр этих кристаллов: кривая *1* для чистого кристалла и *2* — с примесью Ag^-. Видно, что у смешанн кристалла имеется резкая полоса поглощения, начинающаяся у 220 у чистого NaCl полос поглощения в исследованной области спектра н

Образцы после измерения спектра поглощения были расколоты на пл стинки толщиной около 1 *мм* (в некоторых случаях не раскалывали

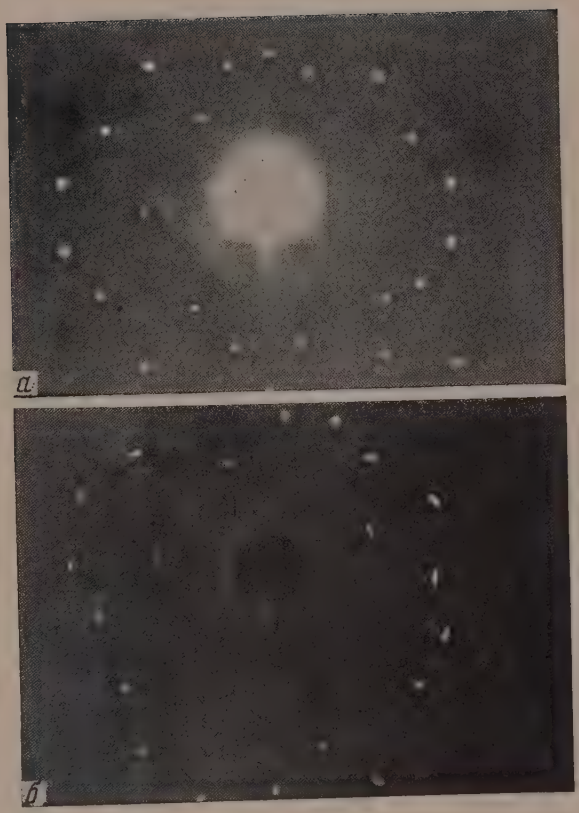


Рис. 2

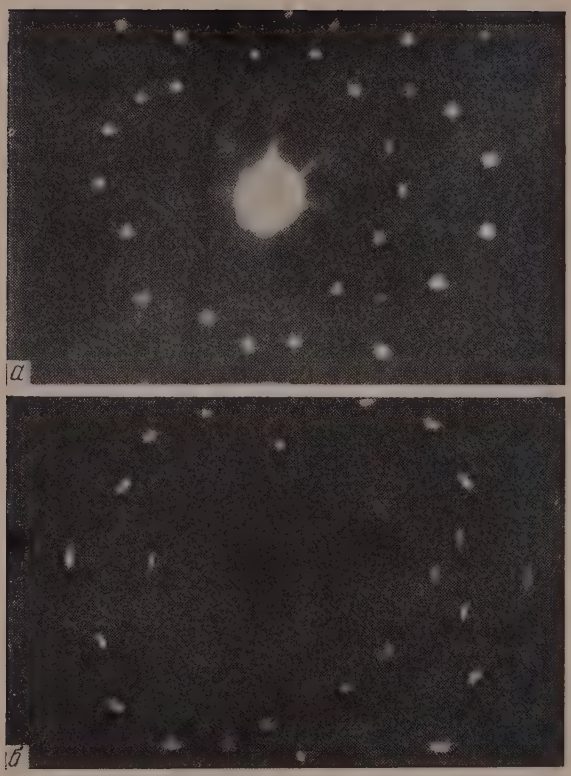


Рис. 3

этом были сняты лауэграммы этих кристаллов в камере Румша (примелось три вида излучений: W, Co, Cu). Кристалл располагался плоостью (100) перпендикулярно к пучку рентгеновских лучей.

На рис. 2, *а* приведена лауэграмма чистого NaCl, а на рис. 2, *б* — aCl(Ag^+). Как видно, по форме пятен лауэграммы почти не отличаются уг от друга. Затем оба кристалла были помещены рядом в электричеую печь и выдерживались в течение 10 час. при 760° С, после чего сила ка в печи была уменьшена вдвое, а через 5 час. после этого ток был выклюн, и печь с образцами в течение 12 час. остывала до комнатной темпетуры. Потом снова были сняты лауэграммы, которые приведены на с. 3, *а* для чистого, 3, *б* — для кристаллофосфора.

На этих рисунках видно, что лауэпятна на рентгенограмме чистого исталла раздвоены, пятна лауэграммы кристаллофосфора почти изменились. Таким образом мы получили рентгенограммы, противорещие данным Л. М. Шамовского.

Для того чтобы убедиться, что мы не перепутали кристаллы, вся продура была повторена несколько раз, причем кристаллы маркировались.

ВЫВОДЫ

I. Итак, лауэграммы плохо отожженных образцов обоих типов отличася мало, в то время как в лауэграммах хорошо отожженных образцов еется существенное различие: пятна лауэграмм чистых кристаллов здвоены, что соответствует данным работ [4—6] и противоречит работе]. Отсутствие раздвоения лауэпятен для кристаллов NaCl(Ag^+), может ть объяснено и изоморфным внедрением ионов Ag^+ в решетку NaCl.

II. Таким образом, в работе [1] лауэграммы отождествлены неправльно. Разделение пятен уменьшается с увеличением содержания имеси, а выводы, сделанные на основании этого отождествления, не еют, следовательно, оснований.

Государственный педагогический институт им. А. И. Герцена
Ленинград

Поступила
12.V.1956.

ЛИТЕРАТУРА

Л. М. Шамовский, Л. М. Родионова, Г. А. Сидоренко, Ю. Н. Жванко, ДАН, 99, 235, 1954.
Л. М. Шамовский и М. И. Гостева, Журн. физ. химии, 27, 1266, 1954.
Л. М. Шамовский, ДАН, 92, 939, 1953.
Р. Джеймс, Оптические принципы диффракции рентгеновских лучей, 1950
O. Berg, Veroffen a. d. Siemens-Konrern, 5, 89, 1926.
Sakisaka. J. Sumato, Proc. Math-Phys. Soc. Japan, 13, 211, 1931.

ON THE INTERCRYSTALLINE LAYERS IN CRYSTALLOPHOSPHORS

V. F. Pisarenko

(*Leningrad*)

Summary

It has been shown that there are no grounds for assuming on the basis of X-ray easurements the presence of intercrystalline layers in crystallophosphors.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА НЕКОТОРЫХ ДУШИСТЫХ ВЕЩЕСТВ. VI

В. В. Серпинский, С. А. Войткевич и Н. Ю. Любошиц

Продолжая работу [1—5] по определению давлений насыщенного па душистых веществ при температурах, близких к комнатной, мы исполь вали описанный нами ранее вариант эффузионного метода [1, 2, 4]. Бы измерены давления пара бензилового спирта, *n*-третичнобутилциклоге силацетата, бензилбензоата, α- и β-ионона, эвгенола и изоэвгенола, в о новном при температурах от 12 до 60° С.

Ни для одного из указанных веществ, кроме бензилового спирта, давления нас щенного пара ранее специально не измерялись. В литературе приводятся только о дельные точки кипения в вакууме (табл. 1), причем в большинстве случаев резу таты, полученные разными авторами, сильно расходятся. Измерения давления на бензилового спирта проводились неоднократно [6—8], но большей частью при темпе турах выше 60°С. Эти данные также отражены в табл. 1. В таблицах Стэлла [9] при дены интер- и экстраполированные величины давлений пара бензилового спирта, ионона, эвгенола и изоэвгенола. Таблицы Рехенберга [10] содержат данные по бе зиловому спирту, бензилбензоату, эвгенолу и изоэвгенолу. Экстраполяция табл ных величин в сторону низких температур для бензилового спирта дает значения, со падающие с данными Кальбаума [6]; для эвгенола и изоэвгенола наблюдается замет расхождение между прямыми графической зависимости, полученными по таблиц [9] и [10].

Таблица 1

Литературные данные по температурам кипения исследуемых веществ при пониженных давлениях

Наименование вещества	Т. кип. °С/давление в *мм*
Бензиловый спирт	60,9/1; 67,8/2; 72,9/3; 77,2/4; 80,8/5; 92,6/10; 99,5/1 105,3/20; 109,7/25; 113,4/30; 116,7/35; 119,6/40; 122,2/4 124,4/50; 133,9/75; 141,3/100; 152,1/150 [6]; 122,5/47, 127,1/57,0; 130,9/66,4; 134,3/75,9; 147,1/123,8 [7]; техн. пр дукт: 38,8/0,2; 42,5/0,6; 46,8/0,8; 50,5/0,9; 85,2/6,8; 85,7/6, 97,2/13,1; 113,5/29,1; 128,8/58,4; 151,6/141,9 [8]; 105,2/2 141,8/100 [10]; 98,2/14 [11]; 93/10; 141/100; 95—96/13 [12]
n-Третичнобутилцинкогексилацетат	105—106/9 [13]
Бензилбензоат	189—191/18; 183—184/15; 156/4,5 [14]; 187/20 [15]
α-Ионон	123—124/11; 127,6/12 [16]; 127—128/12 [17]; 131,1/13; 134,3/1 136/17, 146,5—147,5/28 [18]; 111—112/2 [19]; 80—82/ 121—122/10 [20]; 93—95/3 [21]; 129—129,5 [22];
β-Ионон	72—74/0,1 [23]; 88—90/1; 128—129/10 [20]; 118,2 [19]; 110,5 [11]; 134—135/11 [22]; 134,5—135,5/14,5; 140,4/16; 140/1 150—151/24 [18]; 127—128,5/10; 134,6/12 [16];
Эвгенол	111/5; 121,5—124/10; 101/3 [24]; 124/10; 135/14; 175/84 [1 123/12 [25]; 132/15 [26]; 106,4/4; 110,3/5; 121,3/10 [27]
Изоэвгенол	118,0/4; 131,8/10; 147,2/20; 190,5/100 [10]; 111—112/3,5 [1 120/5 [28]; 138—140/8 [26]; транс-форма 118/5, 141—142/13 [14 цис-форма 98/1—2; 115/5; 133/11 [14]

Методика работы не отличалась от описанной ранее [1, 2]. Измерения вели в приборе с двумя гильзами со спиральными весами [4]. Испарение проводилось

судов-испарителей, имеющих отверстия площадью $A_1 = 0{,}675 \cdot 10^{-4}$, $A_2 = 0{,}969 \cdot 10^{-4}$, $_3 = 3{,}49 \cdot 10^{-4}$, $A_4 = 30{,}06 \cdot 10^{-4}$ *см*². Коэффициенты Клаузинга составляли, соответственно, $k_1 = 0{,}66$; $k_2 = 0{,}715$; $k_3 = 0{,}647$; $k_4 = 0{,}92$.

В качестве исходных были взяты парфюмерные продукты хорошего качества, оторые дополнительно очищались путем вакуумректификации на колонке с елочной аколкой ($d = 25$ *мм*, $h = 1500$ *мм*) при флегмовых числах 5—10 и остаточном авлении в верхней части колонки 0,1—0,8 *мм* рт. ст. Как правило, для получения истых веществ достаточно двойной вакуумректификации с отбором каждый раз)—50% продукта.

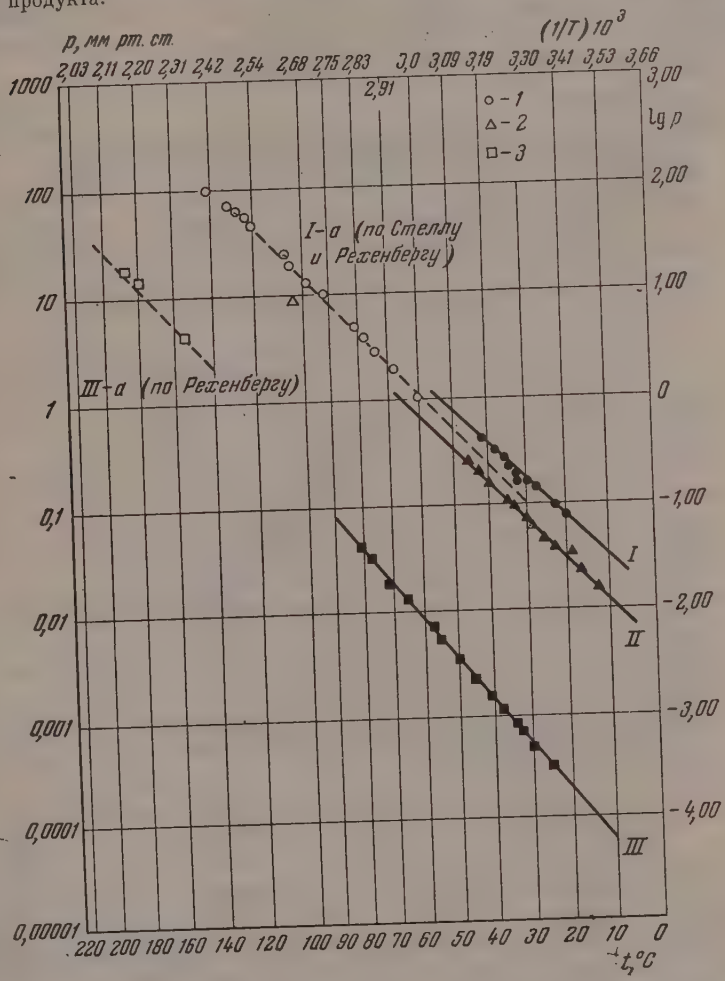


Рис. 1. Давление насыщенного пара: *1*—бензилового спирта; *2*—*n*-третичнобутилциклогексилацетата; *3* — бензилбензоата, светлые значки — литературные данные; прямые Ia и IIIa — построены по данным таблиц [9, 10]

Очищенные продукты обладали следующими свойствами.

Бензиловый спирт, содержание спирта 99,9%, n_D^{20} 1,5398; d_4^{20} 1,0434; ультрафиолетовый спектр: $\lambda_{макс} = 2678$ Å ($\lg \varepsilon = 1{,}93$); $\lambda_{макс} = 2642$ Å ($\lg \varepsilon = 2{,}12$); $\lambda_{макс} = 2582$ Å ($\lg \varepsilon = 2{,}23$); $\lambda_{макс} = 2526$ Å ($\lg \varepsilon = 2{,}159$); $\lambda_{макс} = 2478$ Å ($\lg \varepsilon = 2{,}03$).

По литературным данным: n_D^{20} 1,5403; d_4^{20} 1,043 [25]; $n_D^{17,1}$ 1,5417; d_{25}^{25} 1,0441 [29].

n-Третичнобутилциклогексилацетат, содержание сложного эфира 99,3%, n_D^{20} 1,4511; d_4^{20} 0,9377. По литературным данным n_D^{20} 1,4511; d_4^{20} 0,9371 [13].

Бензилбензоат, содержание сложного эфира 100,0%, т. кип. 121°/0,6 *мм*, n_D^{20} 1,5692; d_4^{20} 1,1205, ультрафиолетовый спектр: $\lambda_{макс}$=2298 Å, ε = 14460, площадь 2560—2820 Å с максимумом при 2730 Å, ε = 1100. По литературным данным n_D^{25} 1,5665; d_{20}^{20} 1,120 [14]; n_D^{21} 1,5681; d^{18} 1,114 [12]; n_D^{20} 1,568—1,570, d^{19} 1,1224 [17].

α-Ионон, выделенный через гидросульфоновое соединение из смеси с β-иононом и дважды разогнанный нами на колонке, содержал 100% кетона (оксимирование) и имел n_D^{20} 1,4982; d_4^{20} 0,9369, т. кип. 79°/0,8 *мм*, ультрафиолетовый спектр $\lambda_{макс}$ = 2275 Å, ε = 14190. По литературным данным n_D^{20} 1,4980; n_D^{17} 1,5002; d 0,9287—0,9338; d^{20} 0,932 [14]; n_D^{20} 1,4959; d_4^{25} 0,9279 [11]; n_D^{20} 1,4990; d^{15} 0,934 [17], ультрафиолетовый спектр: λ = 2275 Å, lg ε = 4,153 [30].

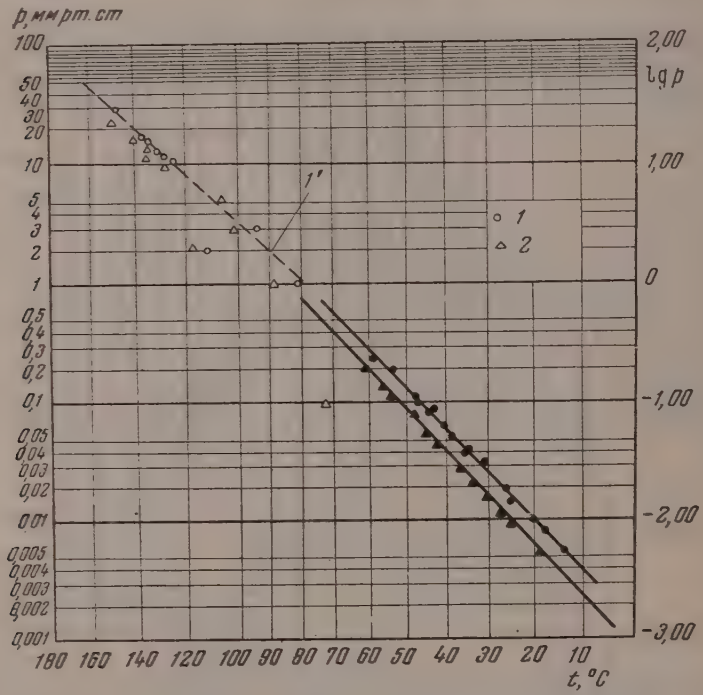


Рис. 2. *1* — α-ионон; *2* — β-ионон, светлые значки — литературные данные; *1'* — построена по данным [9]

β-Ионон, содержание кетона 99.8% (оксимированием), n_D^{20} 1,5200; d_4^{20} 0,9477, ультрафиолетовый спектр: λ = 2955 Å, ε = 11070; λ = 2210 Å, ε = 10070. По литературным данным n_D^{17} 1,521; $n_D^{17,5}$ 1,52008; d^{17} 0,946; d^{15} 0,9488 [14], n_D^{25} 1,5183; d_4^{25} 0,9407 [11], ультрафиолетовый спектр λ = 2945 Å, lg ε = 4,050 [30].

Эвгенол, очищенный обработкой поташем по [24] и фракционированием на колонке, имел процентное содержание 99,1%, n_D^{20} 1,5445; d_4^{20} 1,0630; т. кип. 64°/0,1 *мм*. По литературным данным n_D^{19} 1,5439; d_4^{25} 1,0620 [18]; n_D^{20} 1,5410; d_4^{20} 1,0664 [25]; d_{15}^{15} 1,0696; n_D^{20} 1,541—1,542 [29].

Изоэвгенол (смесь цис- и транс-изомеров), содержание фенола 98,8%, n_D^{20} 1,5762; d_4^{20} 1,0861. По литературным данным n_D^{20} 1,575—1,578; d_{20}^{20} 1,085—1,087 [25]; n_D^{20} 1,5759; d^{15} 1,0904 [29].

Полученные экспериментально величины давлений насыщенного пара всех изученных веществ и соответствующие прямые в координатах lg$p$ — —1/T, рассчитанные по экспериментальным точкам методом наименьших квадратов, представлены на рис. 1—3.

Таблица 2

Вещество	Мол. вес	A	B	ΔQ ккал/г-моль
зиловый спирт	108,13	3214	9,838	14,7
рет-бутилциклогексилацетат	198,30	3333	9,847	15,2
зилбензоат	212,24	4057	10,115	18,6
онон	192,24	3528	10,036	16,1
онон	192,24	3605	10,085	16,5
енол	164,20	3455	9,726	15,8
эвгенол (смесь *цис*- и *транс*-зомеров)	164,20	3656	9,924	16,7

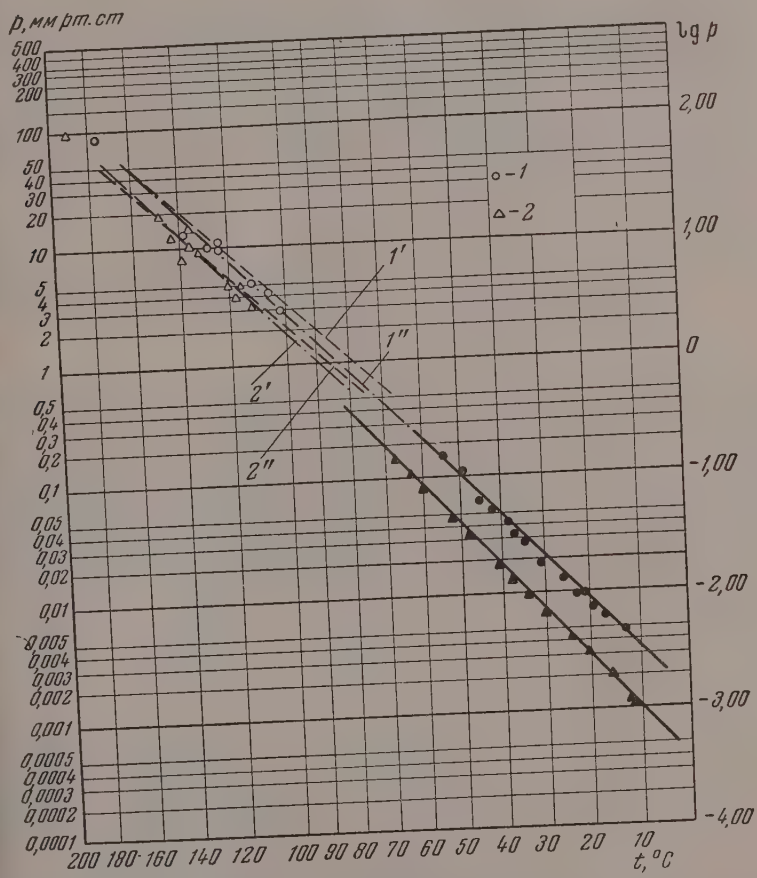


Рис. 3. *1* — эвгенол, *2* — изоэвгенол, светлые значки — литературные данные; *1′*, *1″* и *2′*, *2″* построены по данным таблиц соответственно [9] и [10]

На этих же рисунках нанесены известные из литературы (см. табл. 1) температуры кипения изученных веществ и прямые $\lg p = f(1/T)$, построенные графически по табличным величинам давлений насыщенного пара бензилового спирта [9, 10], бензилбензоата [10], α-ионона [9], эвгенола [9, 10] и изоэвгенола [9, 10].

Таблица 3

Давление насыщенного пара душистых веществ при 15—60° С

№ п.п.	Вещество	Т. пл. °С	Т. кип. при 760 *мм*	Давление пара в микронах рт. ст.									
				15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	55°	60°
1	Мускус-ксилол	114,5	-	0,0026	0,0053	0,0105	0,0205	0,039	0,073	0,134	0,242	0,43	0,74
2	Бензилсалицилат	22,0	- -	0,050*	0,086*	0,148	0,25	0,41	0,68	1,09	1,72	2,7	4,2
3	Бензилбензоат	21,0	324	0,109*	0,190*	0,32	0,54	0,89	1,45	2,32	3,6	5,7	8,7
4	Бензофенон	49,0	306	0,144	0,28	0,55	1,05	2,23	3,52	6,3	12	19*	27*
5	α-Амилкоричный альдегид	-	-	0,45	0,76	1,28	2,12	3,4	5,5	8,7	13,5	20,6	31
6	Гидроксицитронеллаль	-	-	1,55	2,6	4,4	7,3	11,9	19,0	30	46	71	108
7	Изоэвгенол (смесь *цис*- и *транс*-изомеров)	-	266	1,72	2,9	4,6	7,3	11,5	17,8	27	41	61	90
8	Изоамилсалицилат	-	278	1,78	3,0	4,9	8,0	12,9	20,3	31	48	73	109
9	β-Ионон	-	-	3,8	6,2	9,9	15,7	24,4	38	58	85	126	185
10	Эвгенол	10,4	254	5,5	8,8	13,8	21,4	33	50	74	109	158	227
11	α-Ионон	-	250	6,2	10,1	16,0	25	39	59	89	132	193	0,28
12	γ-Фенилпропиловый спирт	-	235	9,6	15,0	23,0	35	52	77	113	163	233	0,33
13	Анисовый альдегид	-	248	13,1	20,1	30	46	67	98	141	200	0,28	0,39
14	*n-Трет* бутилциклогексилацетат	-	- -	19,1	30	47	71	108	160	236	0,34	0,49	0,70
15	Цитраль (смесь изомеров)	-	228	24,8	38	58	88	129	189	0,27	0,39	0,55	0,77
16	Линалилацетат (*d*- и *l*-форма)	-	220	45	68	101	149	215	0,31	0,44	0,61	0,85	1,17
17	Метиловый эфир гептинкарбоновой кислоты	-	216,8	43	68	106	163	247	0,37	0,54	0,79	1,15	1,63
18	Бензиловый спирт	-	204,5	49	75	115	173	0,26	0,38	0,55	0,78	1,11	1,56
19	*n*-Метилацетофенон	- -	227	59	91	137	203	0,30	0,43	0,62	0,88	1,23	1,71
20	Бензилацетат	- -	215,5	66	98	144	208	0,30	0,42	0,59	0,81	1,12	1,52

Как и ранее, для всех изученных веществ вычислены константы уравнения $\lg p = -A/T + B$ и рассчитаны величины молярной скрытой теплоты испарения ΔQ, приведенные в табл. 2.

Рассмотрение рис. 2 и 3 и табл. 2 позволяет установить заметное понижение давления насыщенного пара изомерных непредельных соединений при переходе к сопряженным системам двойных связей (эвгенол → изоэвгенол, α-ионон → β-ионон). В обоих случаях увеличивается коэффициент A, т. е. возрастает крутизна прямых в координатах $\lg p - 1/T$ и повышается скрытая теплота испарения, что, очевидно, обусловлено усилением межмолекулярных связей при переходе от структур с изолированными двойными связями к структурам с сопряженными связями. Особенно заметен этот эффект на примере изоэвгенола, где двойная связь находится в сопряжении с ароматическим ядром. По-видимому, этому способствует также наличие в исследуемом продукте *транс*-изоэвгенола.

Для удобства использования данных по давлениям насыщенного пара душистых веществ, опубликованных нами в настоящем и двух предыдущих сообщениях [4, 5], составлена табл. 3.

Как мы указывали [3], опубликованные данные по давлениям пара бензилацетата нуждались в уточнении. При проверке давлений пара бензилацетата в интервале температур 9,1—39,8° С установлены следующие значения констант: $A = 2900$, $B = 8{,}884$, $\Delta Q = 13{,}3$ *ккал/моль*.

В заключение выражаем глубокую благодарность А. К. Шумейко, предоставившему нам образец парфюмерного α-ионона, и В. В. Кашникову, снявшему ультрафиолетовые спектры очищенных продуктов.

ВЫВОДЫ

1. Измерены при температурах, близких к комнатной, давления насыщенного пара бензилового спирта, *n-трет*-бутилциклогексилацетата, бензилбензоата, α- и β-ионона, эвгенола и изоэвгенола.

2. Показано, что для изомерных соединений переход от веществ с изолированными двойными связями (α-ионон, эвгенол) к молекулам с сопряженными системами связей (β-ионон, изоэвгенол) приводит к усилению межмолекулярных связей и понижению давления пара.

Всесоюзный институт синтетических и натуральных душистых веществ
Москва

Поступила
20.V.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Серпинский, С. А. Войткевич, Н. Ю. Любошиц, Журн. физ. химии, 27, 1032, 1953.
2. В. В. Серпинский, С. А. Войткевич, Н. Ю. Любошиц, Журн. физ. химии, 28, 810, 1954.
3. В. В. Серпинский, С. А. Войткевич, Н. Ю. Любошиц, Журн. физ. химии, 28, 1969, 1954.
4. В. В. Серпинский, С. А. Войткевич, Н. Ю. Любошиц, Журн. физ. химии, 29, 653, 1955.
5. В. В. Серпинский, С. А. Войткевич, Н. Ю. Любошиц, Журн. физ. химии, 30, 177, 1956.
6. G. Kahlbaum, Zs. phys. Chem., 26, 603, 1898.
7. R. R. Dreisbach, S. A. Shrader, Ind. Eng. Chem., 41, 2879, 1949.
8. G. S. Gardner, J. E. Brewer, Ind. Eng. Chem., 29, 179, 1937.
9. Д. Р. Стэлл, Таблицы давления паров индивидуальных веществ, ИИЛ, М., 1949.
10. C. Rechenberg, Einfache und fraktionierte Destillation, Verlagschimmel Miltiz bei Leipzig, 1923.
11. P. Z. Bedoukian, Perfumery, Synthetics a. Isolates, N. Y., 1951.
12. R. Paul, N. Joseph, Bull. 550, 1952.
13. В. М. Родионов, В. Н. Белов, Э. А. Симановская, Труды ВНИИСНДВ, вып. 1, стр. 38, Пищепромиздат, М., 1952.

14. E. Guenther, The Essential Oil, II, N. Y., 1949.
15. I. D. Thrap et al., Ind. Eng. Chem., 39, 1300, 1947.
16. E. Gildemeister, Die ätherische Öle, Leipzig, 1928.
17. T. F. West, H. J. Strausz, D. Barton, Synthetics Perfume, their Che stry and Preparation, London, 1949.
18. Словарь органических соединений, ИИЛ, М., 1949.
19. I. R. Naves, Bull. 372, 1951.
20. I. R. Naves, P. Bachmann, Helv. Chim. Acta, 26, 2151, 1943.
21. E. E. Royals, Ind. Eng. Chem., 38, 546, 1946.
22. K. Seitz et al., Helv. Chim. Acta, 39, 2196, 1950.
23. Г. И. Самохвалов и др., Журн. общ. химии, 25, 545, 1955.
24. В. Н. Белов, Е. Д. Волкова, Труды ВНИИСНДВ, вып. II, стр. Пищепромиздат, М., 1954.
25. Д. Н. Петрова, О. В. Шварц, Анализ синтетических душистых веще Пищепромиздат, М., 1941.
26. В. Н. Белов, Т. А. Дильман, Н. Г. Крохин, Л. Н. Петро Н. И. Скворцова, Химия и технология душистых веществ, Гизлегпи пром, М., 1953.
27. Ind. Eng. Chem., News. Ed., 11, 114, 1933.
28. Е. Д. Волкова, В. Н. Белов, С. И. Лурье. Труды ВНИИСН вып. II, стр. 44, Пищепромиздат, М., 1954.
29. М. И. Горяев. Характеристика химических соединений, входящих в став эфирных масел, Изд-во АН КазССР, Алма-Ата, 1953.
30. P. Arlezio, Helv. Chim. Acta, 31, 2057, 1948.

DETERMINATION OF THE SATURATED VAPOR PRESSURES OF SOME ODOROUS SUBSTANCES VI

V. V. Serpinskii, S. A. Voitkevich, N. Yu. Lyuboshitz

(*Moscow*)

Summary

The saturated vapor pressures of benzyl alcohol, *p-tert*—butylcyclohexyl acet benzyl benzoate, α and β ionone, eugenol and isoeugenol have been measured close to ordinary temperatures. For each sudstance the constants of the equation —A/T + B have deen calculated. The values of *A* and *B* are respectively: benzyl alc 3214 and 9.838; *p*-tertbutylcyclohexyl acetate 3333 and 9.847; benzyl benzoate 4057 10,115; α-ionone 3528 and 10,036; β-ionone 3605 and 10,085; eugenol 3455 and 9.726; eugenol 3656 and 9,924. It has been shown that for isomers, the transition from c pounds with isolated double bonds (α ionone, eugenol) to those with conjugate b systems β ionone, isoeugenol) is connected with a strengthening of the intermolec bonds and a lowering in vapor pressure.

The saturated vapor pressures have been tabulated of 20 odorous compounds the range 15—60° C.

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ВОССТАНОВЛЕНИЯ СВИНЦА ПРИ ОБРАБОТКЕ СВИНЦОВОГО СТЕКЛА В ВОССТАНОВИТЕЛЬНОМ ПЛАМЕНИ

И. И. Китайгородский и В. И. Шелюбский

Характерной особенностью свинцовых стекол является потемнение их при обработке в восстановительном пламени, вызванное восстановлением свинца. Несмотря на известность этого факта [1—5], до настоящего времени не производилось сколько-нибудь подробного изучения данного процесса, а также исследований физических свойств поверхности стекла, восстановившимся свинцом.

В связи с широким применением свинцовых стекол в электровакуумном производстве [6], связанном с многочисленными огневыми обработками, было проведено комплексное исследование процесса восстановления свинца при обработке свинцового стекла в восстановительном пламени, основные результаты которого кратко изложены в [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение процесса восстановления производилось на промышленном стекле № 12 (3с—4) следующего состава (вес. %): SiO_2— 55,3; Al_2O_3 — 4,7; PbO — 30; K_2O — 9,2; Na_2O — 3,8.

Полированные образцы размером 25 × 7 × 2,5 *мм* обрабатывались в пламени горелки «пушка» [8] в течение различных интервалов времени. Фиксированное пламя смеси саратовского газа [9] и воздуха в соотношении 1 : 2 и общим расходом 284 *см³/сек* направлялось вертикально сверху на образец, помещенный на полированной графитовой пластинке. Для поддержания фиксированного пламени производились непрерывные измерения расхода и давления газа и воздуха.

Температура пламени, измеренная термопарой [4], достигала 1200°С в точке помещения образца. Изменение температуры на поверхности образца и на глубине 1 *мм* в зависимости от продолжительности обработки показано на рис. 1. В качестве количественной характеристики идентичности огневой обработки в восстановительном пламени принималась степень потемнения образцов. Различие в светопропускании одинаково обработанных образцов не превосходило 5% (измерения проводились на фотометре ФМ).

При электронно-микроскопическом исследовании (на микроскопе ЭМ-100) различных стадий процесса восстановления применялась специально разработанная методика [10, 11], основанная на отделении частиц восстановившегося свинца от поверхности стекла при помощи кварцевого отпечатка (реплики), что позволило изучать частицы с размерами от 100 Å. Кварцевый отпечаток приготовлялся на установке типа УП [12] посредством испарения в вакууме кристаллического кварца с последующим затенением хромом [13]. Изучение воздействия электронов на объект в электронном микроскопе показало, что под действием очень сильного пучка электронов отделенные частицы свинца легко испаряются, однако при обычно применяемой интенсивности пучка никаких изменений в объекте не происходит.

Исследование изменений рельефа поверхности, а также формы, размеров и плотности распределения частиц восстановленного свинца на различных стадиях процесса показало, что частицы располагаются изолированно, не образуя сплошных слоев или цепочек (рис. 2). При продолжительности обработки в пламени свыше 30—40 сек. на самой поверхности стекла и в тончайшей поверхностной пленке частицы восстановленного свинца отсутствуют (рис. 2, *с*) — они располагаются под поверхностной пленкой (на рис. 2, *а* — *в*, *ж* — *и* поверхностная пленка удалена травлением образцов в разбавленном растворе плавиковой кислоты).

Наравне с частицами неправильной формы обнаружены микрокристаллы кубической, октаэдрической, додекаэдрической и проволочной

форм (рис. 2, *г*, *д*), характерных для кристаллизации свинца [14]. Вместе с легкостью испарения частиц под действием пучка электронов последнее может служить подтверждением того, что при обработке свинцового стекла в восстановительном пламени образуются частицы металлического свинца.

Структурное отождествление восстановившихся частиц с металлическим свинцом было произведено рентгенографически. В связи с ничтожным количеством восстанавливающегося свинца для получения дебаеграмм были приготовлены обогащенные частицами образцы, изготовленные, учитывая поверхностный эффект восстановления, из сотен тонких стеклянных нитей, вытянутых в восстановительном пламени.

Рентгеноструктурный анализ показал, что восстанавливающийся свинец выделяется в виде частиц металлического свинца, а не каких-либо его соединений. На поверхности обработанных в восстановительном пламени образцов не обнаружено слоя сернистого свинца, существование которого предполагал Цшаке [5].

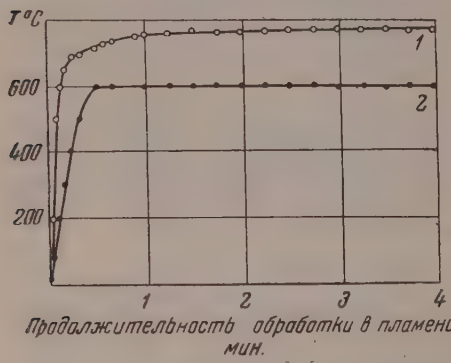


Рис. 1. Изменение температуры поверхности образца и на глубине 1 *мм* при обработке в пламени. *1* — королек термопары полуоткрыт; *2* — королек термопары вплавлен на глубину 1 *мм*

Для исследования строения и толщины поверхностного слоя свинцового стекла, подвергшегося изменениям при обработке в восстановительном пламени («восстановленный слой»), был разработан метод травления образцов под фотометром в различных смесях разбавленных плавиковой и азотной кислотами. Плавиковая кислота растворяет стекло, обволакивающее частицы металлического свинца, а азотная — непосредственно частицы. Концентрация смесей подбиралась таким образом, чтобы скорость первого процесса была во много раз меньше скорости второго, что позволило по изменению светопропускания (рис 3) и измеренной скорости растворения поверхностного слоя стекла определять толщину поверхностной пленки и слоя, содержащего металлический свинец, на различных стадиях процесса восстановления (рис. 4).

Горизонтальные участки в начале травления на рис. 3 соответствуют растворению поверхностной пленки; область линейной зависимости светопропускания от продолжительности травления — растворению слоя, содержащего металлический свинец, и, наконец, горизонтальные участки в конце травления — растворению стекла, не подвергшегося изменениям при огневой обработке.

Концентрация HF в смесях для травления образцов, различное время обработанных в пламени, изменялась от 0,062 до 0,5%, для обеспечения соизмеримой продолжительности травления. При этом учитывалась линейная зависимость скорости травления от концентрации HF [15], что, принимая во внимание сложность строения слоя, было специально проверено [16].

Для определения скорости растворения поверхностных слоев была измерена абсолютная толщина «восстановленного слоя» посредством определения потерь в весе при сошлифовании почерневшего слоя у образцов, длительное время обработанных в пламени.

Несмотря на различное строение «восстановленного слоя», скорость его растворения почти одинакова для образцов, обработанных в пламени в течение 40, 90, 120 и 180 сек. (для которых определялась абсолютная толщина слоя), что указывает на близость состава стекла в слое, содержащем металлический свинец и в поверхностной пленке.

Длительное выдерживание обработанных в пламени образцов поочередно в слабых азотной и уксусной кислотах не вызывало уменьшения потемнения, что указывает на то, что поверхностная пленка, прикрываю-

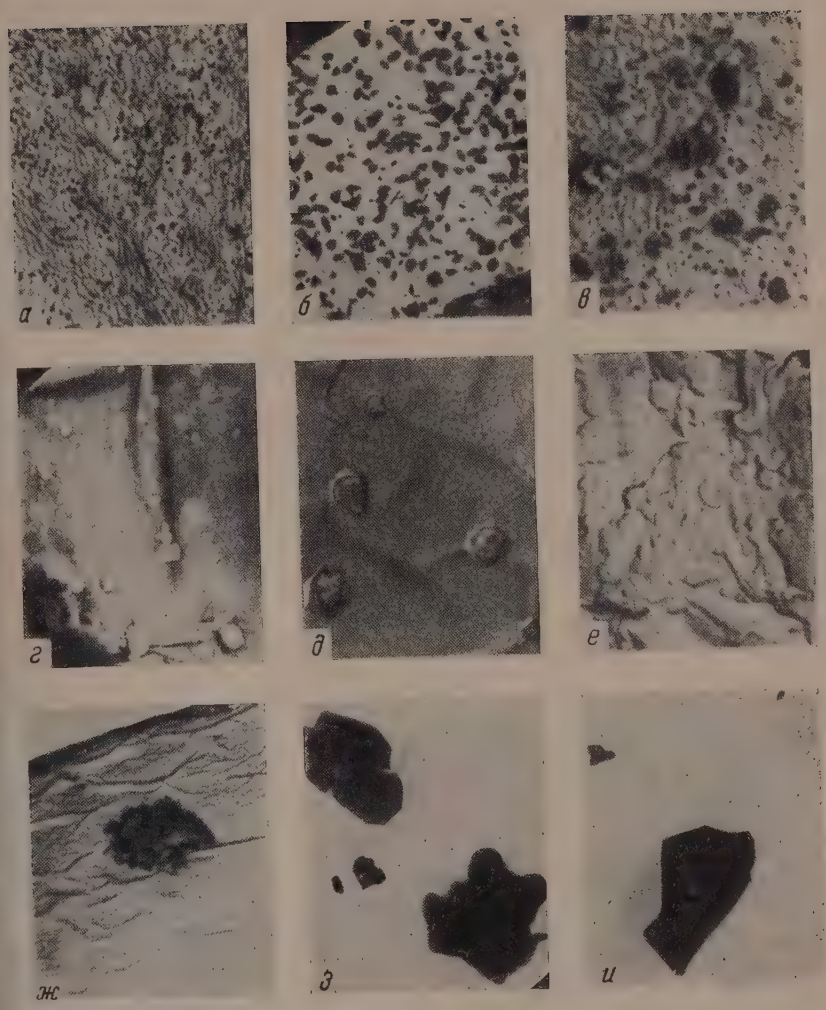


Рис. 2. Электронные микрофотографии (×10 000) различных стадий процесса восстановления свинца при обработке свинцового стекла в восстановительном пламени

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сопоставление результатов, полученных при помощи различных м тодов исследования, позволяет следующим образом представить проц восстановления свинца при обработке свинцового стекла в восстановите ном пламени.

В начальной стадии обработки в пламени (5—15 сек.) происходит б строе возрастание поверхностной проводимости (рис. 5), что находится соответствии со сделанными в [2-4] предположениями о восстановлен свинца в атомарно-диспергированной форме. Атомы свинца при этом сл жат центрами, облегчающими обмен электронами. Поверхность стек приобретает свойства полупроводника с электронной проводимостью [2

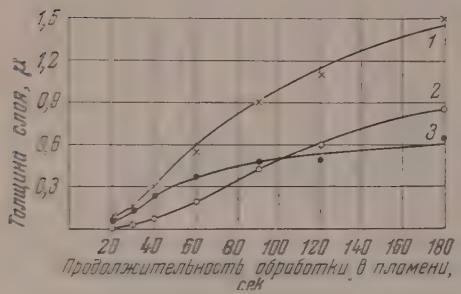


Рис. 4

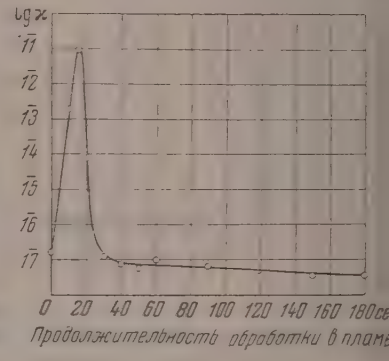


Рис. 5

Рис. 4. Изменение толщин различных частей «восстановленного слоя», в зависимос от продолжительности огневой обработки. *1* — толщина «восстановленного сло *2* — толщина поверхностной пленки; *3* — толщина слоя, содержащего частицы мета лического свинца

Рис. 5. Зависимость поверхностной электропроводности образцов от продолжите ности обработки в пламени ($t = 20°C$)

В этой же стадии обработки наблюдается значительное увеличен коэффициента зеркального отражения R^r (рис. 7, *б*), что обусловл вается повышенной отражательной способностью полупроводящего сло состоящего из близко расположенных атомов и мельчайших металлич ских частиц. (Слой обладает «металлическим» отражением.)

При увеличении продолжительности обработки в пламени число во становленных атомов свинца увеличивается, что вызывает соответству щее увеличение проводимости и коэффициента зеркального отражен (рис. 5, 7, *б*).

Наряду с этим процессом начинается агрегация (конденсация) атома ного свинца в микрочастицы, которые к середине первой стадии обработ уже удается обнаружить при помощи электронного микроскопа (рис. 2,

По мере увеличения количества восстановленных атомов и микроча тиц свинца происходит быстрое уменьшение коэффициента светопро скания τ (рис. 7, *а*) и коэффициента диффузного отражения R^l (рис. 7, Это объясняется увеличением отражательной способности и поглощен полупроводящего слоя. Количество света, правильно отраженного эт слоем, возрастает, что вызывает соответствующее уменьшение части ди фузно отраженного света. На этой стадии обработки размеры микроч стиц еще настолько малы, что не могут вызвать заметного диффузно рассеяния.

Быстрое уменьшение коэффициента светопропускания (рис. 7, свидетельствует о том, что скорость образования мельчайших микроч

тиц (во много раз меньших длины волны света) в этом интервале обработки значительно превышает скорость увеличения их размеров, так как по мере увеличения частиц коэффициент ослабления убывает [22]. К такому же выводу приводят результаты электронно-микроскопического исследования.

При развитии процесса агрегации, наряду с увеличением размеров микрочастиц свинца, увеличиваются расстояния между атомами и микрочастицами, что приводит к затруднению обмена электронами. В результате ход кривой поверхностной электропроводности изменяется, поверхностная проводимость проходит через максимум (рис. 5). Начинается разрушение полупроводящего слоя.

По мере того как размеры образующихся частиц становятся соизмеримыми с длиной волны света, происходит аналогичное изменение коэффициента зеркального отражения (рис. 7, *б*). Коэффициент зеркального отражения проходит через максимум несколько позже, чем поверхностная проводимость. Это отставание связано с тем, что до определенной величины микрочастицы не могут оказать заметного воздействия на зеркальное отражение. Максимум коэффициента зеркального отражения совпадает с минимумом коэффициента диффузного отражения (рис. 7, *б*, *в*), что обусловлено соответствующим перераспределением правильно отраженного и диффузно рассеянного света.

Интервал продолжительности обработки в пламени (15—30 сек.), в котором наблюдается прохождение через максимум поверхностной проводимости и коэффициента зеркального отражения, а также минимум коэффициента диффузного отражения, соответствует такой стадии процесса восстановления, начиная с которой преобладающая роль переходит к конденсационно-агрегационным процессам.

Изменения температурного коэффициента поверхностной электропроводности у образцов, лежащих в интервале обработки 10 — 20 сек. (рис. 6), могут свидетельствовать в пользу электронного характера проводимости полупроводящего слоя, а также указывают на изменения его структуры.

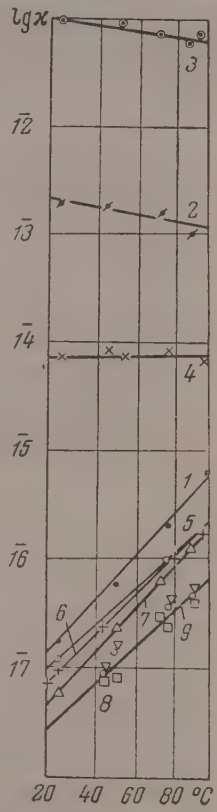


Рис. 6. Зависимость поверхностной электропроводности от температуры для образцов, различное время обработанных в пламени. Продолжительность обработки в восстановительном пламени: *1* —0 сек.; *2*—10 сек.; *3*—15 сек.; *4*—20сек.; *5*—30 сек.; *6*—60сек.; *7*—90 сек.; *8*—150сек.; *9*—180 сек.

Необходимо отметить, что при восстановлении свинца в результате термообработки стекла в водороде имеют место положительные значения температурных коэффициентов проводимости [21], уменьшающиеся по мере уменьшения температуры, а при восстановлении вследствие огневой обработки — отрицательные или нулевые значения этого коэффициента (кривые *2—4* на рис. 6).

Это отличие можно объяснить некоторыми изменениями в структуре полупроводящего слоя под действием различных сред, в которых ведется обработка, а также разными скоростями течения процесса*, что и вызывает изменения слож-

* Продолжительность обработки в пламени почти в 1000 раз меньше применявшихся в [20, 21] выдержек в водороде.

ной зависимости температурного коэффициента проводимости от температуры [23].

На второй стадии обработки в пламени (30—70 сек.), в связи с конденсацией и агрегацией атомов и микрочастиц, размеры частиц увеличиваются от нескольких сотых микрона до нескольких микрон, при быстром уменьшении плотности их распределения и возрастании расстояний между частицами (рис. 2, *а* — *в*).

Сопоставление изменений размеров и плотности распределения частиц на электронно-микроскопических снимках (рис. 2, *а* — *в*) показывает, что и на этой стадии процесса крупные частицы образуются не только за счет слияния более мелких, но и за счет конденсации вновь восстанавливающихся атомов свинца.

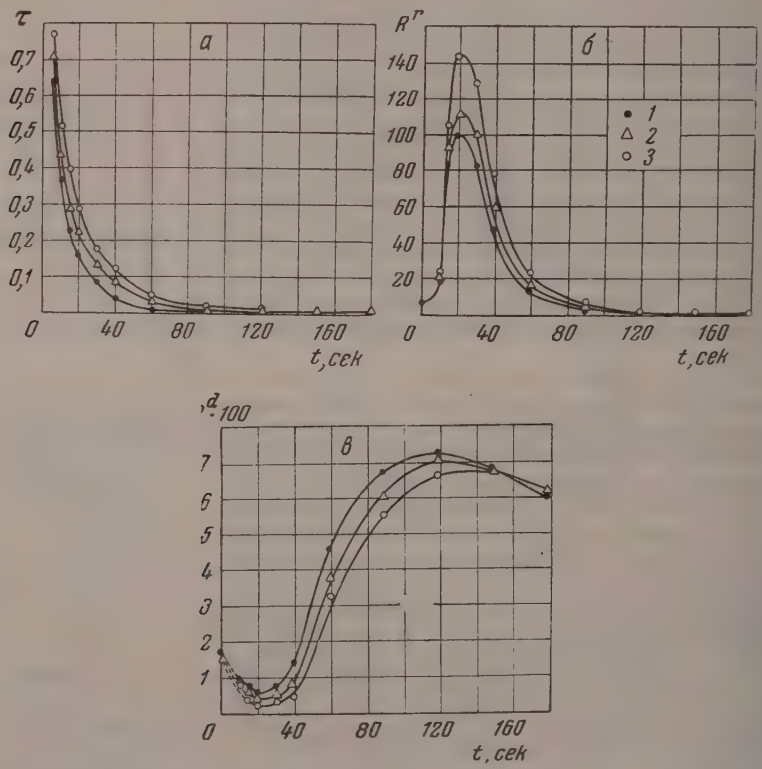


Рис. 7. Изменение оптических свойств поверхности в зависимости от продолжительности обработки в пламени. Длина волны: *1*—436 mμ; *2*—533 mμ; *3*—726 mμ

В начале второго интервала обработки агрегационно-конденсационные процессы могут приводить к образованию микрокристаллов правильной формы (рис. 2, *г*, *д*).

В связи с повышением температуры (рис. 1) и уменьшением вязкости поверхностного слоя стекла, имеющем место на второй стадии обработки, существование восстановленного свинца в атомарно-диспергированной форме становится невозможным.

Весь восстановленный свинец — как ранее восстановившийся, так и вновь восстанавливающийся, — стремится собраться в агрегаты (частицы), так как система, состоящая из атомарно-диспергированного свинца и микрочастиц, не входящих в структуру стекла, является неустой-

той и стремится сократить поверхность раздела. При этом полупроводящий слой быстро разрушается, электропроводность резко уменьшается, достигая уже в начале этого интервала обработки (30 сек.) значений поверхностной проводимости не обработанного в восстановительном пламени стекла (рис. 5).

О разрушении полупроводящего слоя свидетельствует также то, что, начиная со второй стадии обработки, температурная зависимость поверхностной проводимости (кривые *5—9* на рис. 6) аналогична таковой для необработанного в восстановительном пламени стекла (кривая *1*), причем тип этой зависимости характерен для ионного механизма проводимости.

В связи с увеличением размера частиц происходит возрастание коэффициента диффузного отражения (рис. 7, *в*) и соответствующее уменьшение коэффициента зеркального отражения (рис. 7, *б*), что также свидетельствует об увеличении скорости агрегационных процессов.

На описанные процессы восстановления и агрегации накладывается третий процесс — испарение металлического свинца из поверхностного слоя стекла под действием высокой температуры пламени. Это приводит к образованию тончайшей поверхностной пленки обогащенного кремнеземом стекла, не содержащей восстановленного свинца. По мере увеличения времени обработки в пламени толщина поверхностной пленки увеличивается (рис. 4).

Увеличение общей толщины «восстановленного слоя» (рис. 4) и наличие поверхностной пленки, препятствуя диффузии газов, затрудняют процесс восстановления.

На третьей стадии огневой обработки (продолжительность свыше 80—90 сек.) соотношение скоростей испарения частиц свинца и дальнейшего процесса восстановления таково, что оптическая плотность слоя восстановленного свинца остается практически постоянной (рис. 7, *а*), причем скорости обоих процессов убывают по мере увеличения времени обработки в пламени. Об этом свидетельствует уменьшение скоростей возрастания толщин поверхностной пленки и слоя, содержащего восстановленный свинец (рис. 4).

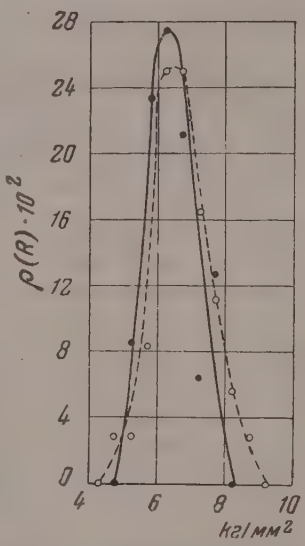


Рис. 8. Распределение прочности образцов свинцового стекла, обработанных в восстановительном пламени (точки) и не подвергавшихся такой обработке (кружки)

Под поверхностной пленкой продолжается агрегация, причем характерным для этой стадии является образование больших агрегатов посредством слияния весьма крупных частиц (рис. 2, *ж — и*) с последующей внутриагрегатной перестройкой, в результате которой очертания частиц выравниваются (рис. 2, *и*).

В связи с увеличением размеров частиц в начале третьей стадии обработки продолжается возрастание коэффициента диффузного отражения (рис. 7, *в*).

Как показывает электронно-микроскопическое исследование, максимальные размеры частиц свинца в заключительных стадиях обработки значительно уменьшаются (при увеличении общего количества крупных частиц), что вызвано, по-видимому, более быстрым испарением больших частиц. В слое крупных частиц происходит поглощение рассеянного света. Этим свидетельствует изменение спектральной зависимости коэффициента диффузного отражения в конце третьей стадии обработки.

Все это приводит к некоторому уменьшению коэффициента диффузно отражения, проходящего через пологий максимум при продолжительнос обработки порядка 120 сек. (рис. 7, *в*).

Увеличение толщины обогащенной кремнеземом поверхностной плен (рис. 4) и дальнейшая агрегация вызывают уменьшение поверхности электропроводности, которая к концу изученного интервала обработ становится почти в 5 раз меньше, чем у не обработанного в восстановите ном пламени стекла (рис. 5).

Спектральные зависимости коэффициентов светопропускания, зе кального и диффузного отражений обусловлены рассеянием и поглоп нием света различной длины волны тонким слоем, состоящим из части размеры которых изменяются в процессе восстановления. Уменьшен коэффициента светопропускания в коротковолновой области (рис. 7, характерно для мутной среды [22, 24], причем в связи с близостью зна ний коэффициентов преломления и поглощения свинца и сдвигом маке мума поглощения в ультрафиолетовую область [25] в данном случае может быть таких ярких окрасок, как, например, при окраске стекла ко лоидальным золотом («золотой рубин»), наблюдаются лишь слабые тенки от бурого до красноватого.

При продолжительной обработке поверхность образцов имеет корич вато-черный цвет. Увеличение коэффициента зеркального отражения д длинноволновой области (рис. 7, *б*) и обратную зависимость коэффициен диффузного отражения (рис. 7, *в*) можно рассматривать также с точ зрения отражения света поверхностью с неоднородностями — частицам размеры которых увеличиваются в процессе восстановления, причем зе кальное отражение пропорционально отношению длины волны к разме частиц, а диффузное — обратной величине. Отсутствие повышенн проводимости сварного шва при сварке свинцового стекла в восстано тельном пламени объясняется изолирующим действием стеклянных пр слоек, окружающих микрочастицы металлического свинца.

Образование при обработке в восстановительном пламени обогащенн кремнеземом поверхностных слоев, находящихся в сильно сжатом состо нии (в связи с меньшим коэффициентом расширения по сравнению с ниж лежащими слоями), является причиной того, что прочность стек после такой обработки практически не изменяется (рис. 8), несмот на наличие микрочастиц свинца.

Обогащение кремнеземом стекла «восстановленного слоя» происход за счет выхода из его структуры восстановившегося свинца (в слое, с держащем металлический свинец) и последующим испарением металл ческого свинца из наиболее близких к поверхности стекла слоев (повер ностная пленка).

Ряд опытов [16] позволяет предполагать, что общие черты изученно процесса имеют место при обработке в восстановительном пламени сви цовых стекол весьма разнообразных составов, а также при восстановл нии мышьяка, висмута и сурьмы при огневой обработке стекол, соде жащих соответствующие окислы.

Механизм процесса восстановления свинц в свинцовом стекле. В свете полученных результатов нель согласиться с представлениями Монака [26] о восстановлении свинца п тем непосредственного захвата ионами свинца свободных электронов пламени, так как электроны, очень сильно поглощаемые веществом, могут проникнуть на глубину 1,5—2 μ, составляющую область «во становленного слоя».

Восстановление свинца может происходить лишь за счет диффуз в поверхностные слои стекла газов из пламени, а не свободных электрон что подтверждается также наличием ряда общих черт исследуемого пр цесса с восстановлением свинца при термообработке в водороде [20, 27], при котором свободные электроны вообще отсутствуют. Необходи

метить, что механизм восстановления при термообработке в водороде кже не изучен.

В пользу представлений о том, что восстановление свинца связано диффузией в стекло именно газов из пламени, а не электронов, свидельствует высокая проницаемость нагретого стекла для различных газов, обенно для водорода [28].

Одно из вероятных объяснений механизма процесса восстановления жно представить, основываясь на особенностях структуры свинцоволикатного стекла, указанных Аппеном [29] и характеризующихся обзованием определенных структурно оформленных групп из ионов свинца кислорода с выраженной ковалентной связью. Диффундирующие из пламени в поверхностный слой стекла молекулы водорода или окиси угрода взаимодействуют с этими группами, в результате чего последние спадаются. При этом происходит восстановление свинца и образование ров воды или углекислого газа.

Восстановление свинца при термообработке свинцового стекла в вороде может быть объяснено подобным же образом, причем различия роцессов восстановления при обработке в восстановительном пламени при термообработке в водороде обусловлены, по-видимому, разницей скоростях протекания процессов, отличием температурных интервалов бработки и состава газовой среды.

В заключение выражаем благодарность акад. П. А. Ребиндеру и проф. В. Спиваку за интерес к работе и обсуждение полученных результатов.

ВЫВОДЫ

1. Проведено комплексное исследование динамики процесса восстаовления свинца при обработке свинцового стекла в восстановительном пламени, в результате чего выяснена общая картина процесса восстановения.

2. Показано, что восстановленный свинец выделяется в виде частиц еталлического свинца, а не каких-либо его соединений. Изучены велина, форма и плотность распределения микрочастиц свинца на различых стадиях процесса восстановления.

3. Установлено, что восстановление свинца при обработке свинцового текла в восстановительном пламени слагается из трех процессов: а) востановления атомарного свинца; б) агрегации и конденсации атомов и икрочастиц свинца в более крупные частицы и агрегаты; в) испареия частиц металлического свинца из поверхностного слоя стекла под ействием высокой температуры пламени.

4. Изучено изменение строения поверхностных слоев свинцового стекла зависимости от продолжительности обработки в восстановительном плаени. Обнаружено существование обогащенной кремнеземом поверхностой пленки, не содержащей восстановленного свинца. Определены толщины поверхностной пленки и слоя, содержащего частицы металлического винца на различных стадиях обработки.

5. Исследованы изменения в зависимости от продолжительности обработки в пламени следующих физических свойств свинцового стекла:) поверхностной электропроводности; б) коэффициента светопропускаия; в) коэффициента зеркального отражения; г) коэффициента диффузого отражения.

6. Установлена связь электропроводности и оптических свойств поерхности свинцового стекла при обработке в восстановительном пламени. остоянию с повышенной проводимостью соответствует зеркальный блеск олупрозрачной поверхности. Изделия с темной, малопрозрачной поверхостью имеют проводимость, меньшую чем у не обработанного в пламени винцового стекла.

7. Изучение проводимости сварного шва показало, что при сварке свин-

нового стекла в восстановительном пламени электропроводность шва увеличивается.

8. Установлено, что обработка свинцового стекла в восстановительно пламени практически не влияет на его прочность.

9. Показано, что развитый Монаком [26] механизм восстановлени свинца при обработке свинцового стекла в восстановительном пламен не может быть применен для объяснения особенностей этого процесса предложено одно из возможных его объяснений.

Научно-исследовательский институт электровакуумного стекла

Поступила 14.V.1956

ЛИТЕРАТУРА

1 J. D. Cauwood, J. H. Davidson, F. W. Hodkin a. W. E. Turner, Journ. Soc. Glass Techn., 3, 266, 1919.
2. F. W. Hodkin a. W. E. S. Turner, Journ. Soc. Glass Techn., 4, 1 1920.
3. М. А. Безбородов и М. Ф. Шур, Керамика и стекло, № 10, 466, 193
4. M. Thomas, Journ. Soc. Glass Techn., 20, 152, 1936.
5. F. H. Zschacke, Sprechsaal, 69, 310, 1936.
6. И. И. Китайгородский, Стекло и стекловарение, Промстройизда 1950.
7. В. И. Шелюбский, ДАН, 96, 745, 1954.
8. С. Ф. Веселовский, Стеклодувное дело, Изд во АН СССР, 1952.
9. А. А. Ионин, Горелки для сжигания газа, Изд-во Мин. ком. хоз., РСФС 1951.
10. В. И. Шелюбский и А. И. Крохина, ДАН, 85, 1997, 1952.
11. В. И. Шелюбский, Сборник «Строение стекла», Изд-во АН СССР, 195 стр. 219.
12. А. И. Фример и А. К. Нефедов, Изв. АН СССР, сер. физ. 15, 33 1951.
13. Л. И. Землянова, Ю. М. Кушнир и А. И. Фример, ДА 20, 991, 1950.
14. Дж. В. Дэна, Э. С. Дэна, Ч. Пэлар, Г. Берман, К. Френкел Система минералогии, ИИЛ, т. I, полутом 1, 1951, стр. 120.
15. А. С. Тотеш, Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, вып. 24, 60, 195
16. В. И. Шелюбский, Диссертация, Моск. хим. техн. ин-т им. Менделеев 1955.
17. Б. С. Шведов, Введение в химию кремния, Гизлегпром, 1934.
18. В. И. Шелюбский, Стекло и керамика, № 9, 13, 1953.
19. В. И. Шелюбский, С. С. Галактионов, Г. А. Кукарки Информационно-технический сборник ЦНИЛЭС МРТП, вып. 4, 42, 1956. п БТИ МРТП
20. R. L. Green, K. B. Blodgett, Journ. Amer. Ceram. Soc., 31, 89, 19
21. K. B. Blodgett, Journ. Amer. Ceram. Soc., 34, 14, 1951.
22. К. С. Шифрин, Рассеяние света в мутной среде, Гостехиздат, 1951.
23. Г. Буш, Усп. физ. наук, 47, 258, 1952.
24. И. И. Китайгородский. Крашение и глушение стекла, Химизда 1935.
25. М. В. Савостьянова, Усп. физ. наук, 22, 1, 1939.
26. A. J. Monack, Glass Ind. 125, № 3, 1947.
27. A. W. Bastress, Journ. Amer. Ceram. Soc., 30, 52, 1947.
28. Р. М. Бэррер, Диффузия в твердых телах, ИИЛ, 1948.
29. А. А. Аппен, Журн. прикл. химии, 27, 121, 1954.

A STUDY OF THE MECHANISM OF LEAD REDUCTION IN THE TREATMENT OF LEAD GLASSES IN THE REDUCING FLAME

I. I. Kitaigorodskii and *V. I. Shelyuskii*

(*Moscow*)

Summary

The dynamics of the reduction process were investigated by electron-micro copic, optical and other methods. The reduction of lead by treatment of lead glasses the reducing flame was found to consist of three processes: reduction to atomic lea aggregation and condensation of the atoms and microparticles into larger aggregat evaporation of the metallic particles from the surface layer so as to leave a thin fil devoid of lead. The effect of the reduced lead on the electroconductivity, optical prop ties and mechanical strength of the glass was investigated. An interpretation has be advanced of the reduction mechanism.

ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ТОКА, ТЕМПЕРАТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ НА ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ЦИНКЕ

А. Л. Ротинян, Н. П. Федотьев и Ли Ун Сок

За последние годы теория замедленного разряда ионов нашла себе новые подтверждения в явлении перенапряжения при катодном выделении водорода [1]. Измерения, проведенные на твердых металлах, — свинце [2], кадмии [3] и таллии [4], выявили тесную связь между скоростью электрохимического процесса, строением двойного слоя и знаком заряда поверхности электрода.

Исследование перенапряжения выделения водорода на твердых катодах оказалось весьма перспективным с точки зрения углубления наших представлений о механизме этого явления, однако число исследованных металлов все еще нельзя признать достаточным. В частности, отсутствуют полные данные по перенапряжению выделения водорода на цинковом катоде, хотя именно на этом металле явление перенапряжения в силу большого прикладного значения в первую очередь должно было бы привлечь внимание исследователей. Цинковый катод специфичен и с точки зрения теории, так как на нем разряд ионов водорода сочетается с процессом интенсивного саморастворения металла.

Имеющиеся в литературе данные Кнобеля, Каплана и Эйземана [5], Вестрипа [6] и В. В. Стендера с А. Г. Печерской [7], к сожалению, не могут явиться достаточным материалом для обсуждения теоретических вопросов.

В данной работе мы задались целью детально исследовать явление перенапряжения выделения водорода на цинковом катоде и на основании полученных результатов обсудить вопрос о его механизме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводились в 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1,0 и 5,0 *N* серной кислоте. Для приготовления растворов применялась трижды перегнанная вода, причем две последние перегонки проводились в кварцевом дестилляторе. Химически чистая серная кислота также подвергалась перегонке в кварцевом сосуде.

Электролит обычно приготовлялся из воды и кислоты, перегнанных непосредственно перед опытом.

Катодами служили пластинки чистого цинка толщиною 0,3 *мм* с общей катодной поверхностью 2 *см*². Поверхность пластинок анодно полировалась одну минуту в 25%-ном растворе КОН при анодной плотности тока 0,50 *А/см*². После полировки катоды тщательно промывались и затем на них при комнатной температуре осаждался новый электролитного цинка в течение 60 мин. при катодной плотности тока 0,04 *А/см*². Осаждение цинка велось из кислого раствора, содержащего 60 *г/л* цинка в виде его азотнокислой соли, предварительно двукратно перекристализованной.

Измерения производились в атмосфере водорода, который получался электролизом и перед поступлением в измерительный сосуд очищался от следов кислорода. Герметически закрытый Ш-образный сосуд для измерений состоял из трех отделений, разделенных друг от друга диафрагмами из стеклянной массы. В среднее отделение помещался катод, а в два боковых—платиновые аноды. Электролитический ключ был тонко оттянут и прижимался к катоду под углом 30—40°.

Измерения производились прямым методом против насыщенного каломельного электрода, находящегося вне термостата. Для расчета величин перенапряжения были измерены значения обратимых водородных потенциалов в тех же растворах серной кислоты.

Результаты, приведенные в табл. 1, служили также для расчета активности ионов водорода по обычному уравнению электродвижущей силы концентрационной цепи с переносом. При этом, естественно, возникала небольшая неточность, связанная с наличием диффузионного потенциала.

При каждой плотности тока электрод выдерживался до получения стойчивых значений потенциалов.

Метод снятия поляризационных кривых очень существенно сказывался на их характере. На рис. 1 приведены две поляризационные кривые в 0,05 *N* серной кислоте: *1* — снятая от малых плотностей тока к боль-

Таблица 1

Обратимые потенциалы водородного электрода ($p_{H_2} = 1$ *атм*) в растворах серной кислоты относительно стандартного водородного электрода при разных температурах и логарифмы активности ионов водорода

$c_{H_2SO_4}$, *N*	20°		40°		60°		80°	
	φ_H	$\lg a_{H^+}$	φ_H	$\lg a_{H^+}$	φ_H	$\lg a_{H^+}$	φ_H	$\lg a_{H^+}$
0,01	—0,107	—1,827	—0,106	—1,694	—0,104	—1,562	—0,093	—1,318
0,05	—0,078	—1,331	—0,072	—1,015	—0,067	—1,010	—0,053	—0,737
0,1	—0,061	—1,041	—0,053	—0,847	—0,047	—0,720	—0,035	—0,496
0,5	—0,033	—0,563	—0,023	—0,367	—0,010	—0,150	+0,008	+0,113
1,0	—0,011	—0,171	—0,001	—0.016	+0,013	+0,195	+0,027	+0,383
5,0	+0,025	+0,427	+0,037	+0,592	+0,051	+0,766	+0,063	+0,892

ним (прямой ход) и *2* — от больших к малым (обратный ход). Теорети ческое значение углового коэффициента ($b = 0{,}116$) получилось при сня тии поляризационной кривой обратным ходом, в то время как при прямом ходе угловой коэффициент примерно в два раза больше ($b = 0{,}205$). Еще более разительное расхождение наблюдалось в более кислых растворах и при повышенных температурах. Аномальный ход кривых, снятых в условиях повышающейся плотности тока, связан, по-видимому, с интенсивным растворением металла катода при погружении его без тока в раствор. Поэтому в дальнейшей работе мы применяли методику снятия кривых

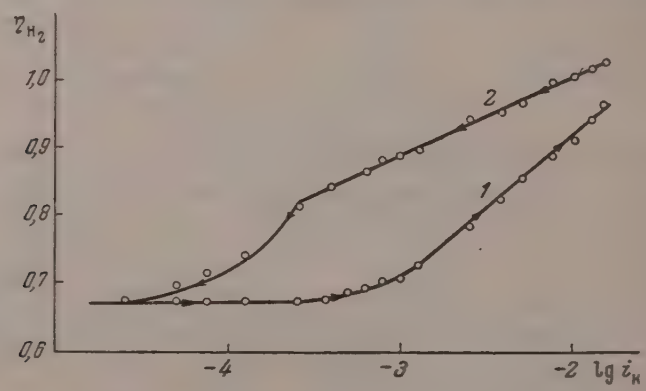


Рис. 1. Зависимость перенапряжения от логарифма катодной плотности тока в 0,05 H_2SO_4, полученная при прямом и обратном ходе измерений при 20°С

начиная от больших плотностей тока, погружая катод в электролит по током максимальной (в наших опытах) плотности. При такой методике проведения опытов воспроизводимость данных оказалась ± 5—10 mV при концентрациях серной кислоты до 0,5 *M* и ± 10—15 mV в более концентрированных растворах. Указанную воспроизводимость следует признать удовлетворительной, если учесть, что было применено большое число электродов, истинная поверхность которых, естественно, не была тождественной, а колебалась в определенных пределах.

Опыты проводились при 20, 40, 60 и 80° С. Постоянство температуры поддерживалось с точностью ± 0,1° С.

Результаты опытов приведены на рис. 2—5. Значения константы уравнения Тафеля приведены в табл. 2.

Из рисунков видно, что при всех температурах кривые перенапряжения получаются аналогичного вида; каждая из них имеет три участка

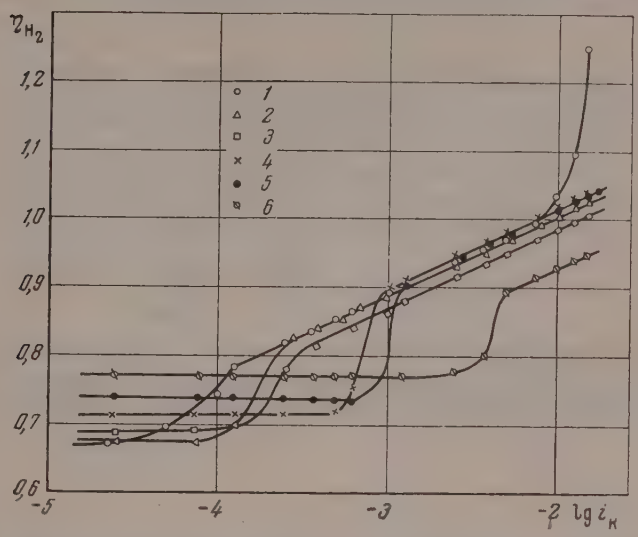


Рис. 2. Перенапряжение выделения водорода в зависимости от концентрации серной кислоты при 20° : 1—0,01 N; 2—0,05 N; 3—0,1 N; 4—0,5 N; 5—1 N; 6—5 N H_2SO_4.

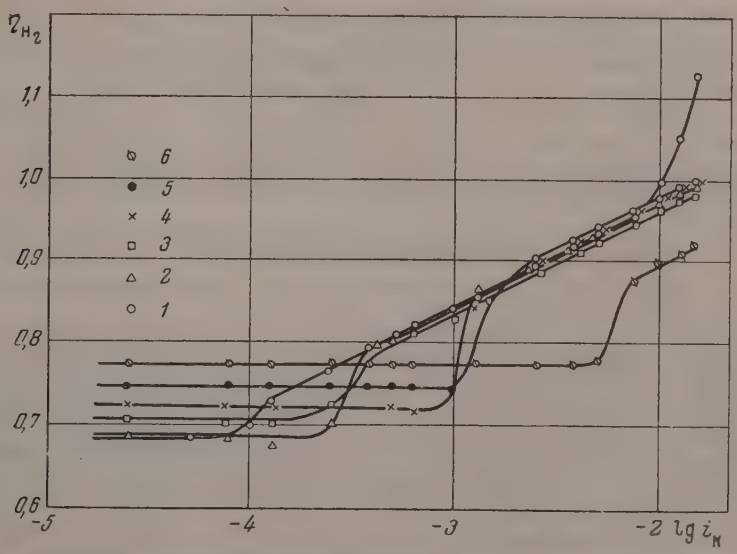


Рис. 3. Перенапряжение выделения водорода в зависимости от концентрации серной кислоты при 40°. Обозначения те же, что и на рис. 2

Первый участок при больших плотностях тока в полулогарифмических координатах прямолинеен. Во всем интервале температур имеет место линейный спад константы a, равный — 0,0009 V/1° C.

Таблица 2

Значение константы a полулогарифмического уравнения

$c_{H_2SO_4}$, N	20°	40°	60°	80°
0,01	1,236	1,220	1,205	1,190
0,05	1,235	1,223	1,204	1,185
0,1	1,220	1,213	1,196	1,188
0,5	1,247	1,222	1,189	1,165
1,0	1,247	1,226	1,204	1,190
5,0	1,158	1,148	1,119	—

Таблица 3

Средние значения независимых от плотности тока потенциалов относительно стандартного водородного электрода

$c_{H_2SO_4}$, N	20°	40°	60°	80°
0,01	—0,796	—0,794	—0,792	—0,790
0,05	—0,780	—0,771	—0,776	—0,768
0,1	—0,785	—0,777	—0,761	—0,770
0,5	—0,763	—0,756	—0,748	—0,752
1,0	—0,761	—0,756	—0,744	—0,742
5,0	—0,747	—0,747	—0,737	—0,724

Второй участок кривых является переходным и отвечает резкому спаду потенциала при —0,8 — 0,9 V.

Наконец, третий участок отвечает практической параллельности кривых оси абсцисс.

Этот участок кривых был подвергнут дополнительному исследованию. Оказалось, что величины потенциалов, не зависимых от плотности тока, удовлетворительно воспроизводятся и не меняются при выключении поляризующего тока. Средние значения указанных потенциалов приведены в табл. 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сопоставление результатов наших опытов с данными, имеющимися в литературе, приведено на рис. 6.

Кривая, полученная нами в 2 N серной кислоте, по своему характеру и величинам перенапряжения при больших плотностях тока близка к кривой по данным [5]. Кривая, полученная нами в 1 N серной кислоте, близка к кривой *1* по данным [6]. В работе [6] не обнаружено характерного участка быстрого спада перенапряжения, так как работа не проводилась в области малых плотностей тока. Сопоставление с кривой *2* показывает, что при низких плотностях тока она близка к нашей кривой, но с повышением плотности тока расхождения увеличиваются. У В. В Стендера и А. Г. Печерской [7] угловой коэффициент равен 0,17, в то время как у нас угловой коэффициент имеет теоретическое значение 0,116—0,118.

Участок резкого спада перенапряжения у Кнобеля с сотрудниками [5] получился в области значительно больших плотностей тока, чем у нас. Это, по-видимому, связано с различием в методиках снятия поляризационных кривых и загрязнении электролита в опытах названных авторов. Так, например, наличие сурьмы в электролите по данным Вестрипа [6] приводит к появлению резкого спада перенапряжения при плотностях тока 10^{-1}—10^{-2} А/*см*^{2}.

Таким образом удовлетворительная воспроизводимость измерений и близости абсолютных значений перенапряжения к имеющимся в литературе при теоретическом значении угла наклона позволяют считать наши результаты более надежными, чем данные предыдущих авторов.

Как известно, при не вполне индифферентном катоде силу тока катодной поляризации можно выразить следующим образом:

$$i_к = i_1 + i_3 - i_2 - i_4, \tag{1}$$

где i_1 — сила тока разряда ионов водорода; i_2 — сила тока ионизации атомов водорода; i_3 и i_4 — аналогичные величины для металла. На цинковом катоде величина i_2 всегда исчезающе мала.

При больших величинах катодной поляризации, когда $i_1 \gg i_3$ и i_4 и когда сама поляризация обусловлена замедленным разрядом ионов, уравнение (1) превращается в известное уравнение А. Н. Фрумкина [1]:

$$\eta = a + \frac{1-\alpha}{\alpha}\psi_1 - \frac{1-\alpha}{\alpha}\frac{RT}{F}\ln a_{H^+} + \frac{RT}{\alpha F}\ln i_к, \tag{2}$$

где η — перенапряжение; a_{H^+} — активность ионов водорода в растворе; i — плотность тока; ψ_1 — потенциал на расстоянии ионного радиуса от поверхности катода; α — константа, лежащая между нулем и единицей

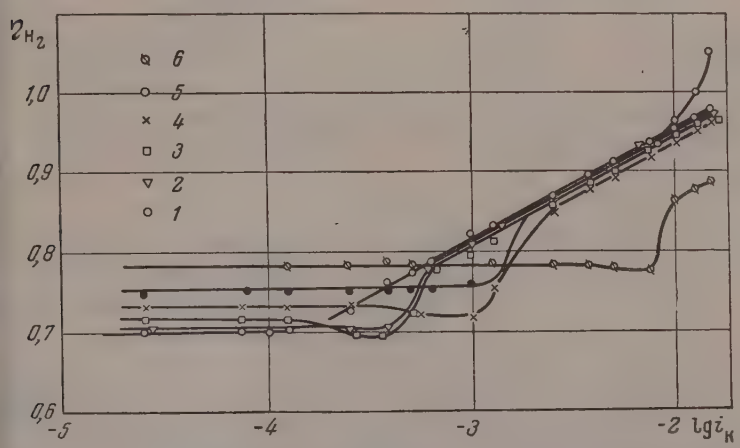


Рис. 4. Перенапряжение выделения водорода в зависимости от концентрации серной кислоты при 60°. Обозначения те же, что и на рис. 2

R — газовая постоянная; F — постоянная Фарадея и T — абсолютная температура.

Если рассмотреть с точки зрения теории замедленного разряда верхние прямолинейные участки кривых на рис. 2—5, то легко установить, что наклон прямых линий $d\eta/d\lg i$ имеет при всех температурах строго теоретическое значение, если принять $\alpha = 0{,}5$ при всех температурах (прямые линии на рисунках проведены с теоретическим углом наклона). Независимость величины α от температуры была установлена ранее в работ. З. А. Иофа и К. П. Микулина [8]. Далее из измерений следует, что в интервале концентраций серной кислоты от 0,01 до 1,0 N перенапряжение не зависит от активности ионов водорода в растворе, что согласно теории замедленного разряда может быть объяснено соответствующим изменением потенциала.

Независимость перенапряжения от концентрации ионов водорода до 1 N серной кислоты для свинцового и кадмиевого электродов установлена также З. А. Иофа [2] и Я. М. Колотыркиным с Л. А. Медведевой [3]. Таким образом эти факты, следующие из теории замедленного разряда,

подтверждены еще для одного металла и получили, следовательно, более общее значение.

Дальнейшее повышение концентрации серной кислоты приводит, в соответствии с теорией, к снижению перенапряжения. Переход от 1 к 5 N серной кислоте для цинкового катода снижает перенапряжение примерно на 70 mV, в то время как сдвиг перенапряжения, рассчитываемый по формуле (2), должен быть около 40 mV.

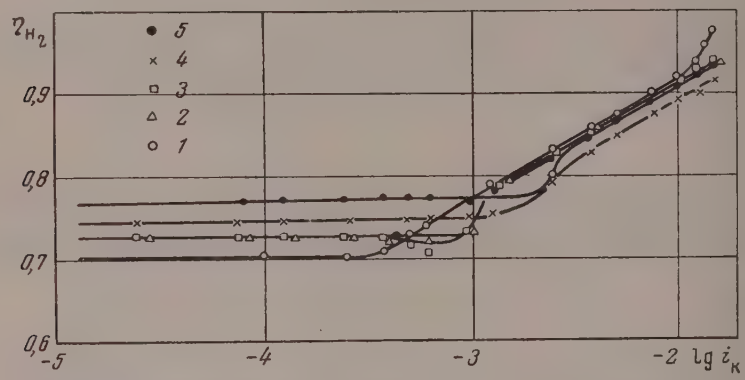


Рис. 5. Перенапряжение выделения водорода в зависимости от концентрации серной кислоты при 80°. Обозначения те же, что и на рис. 2

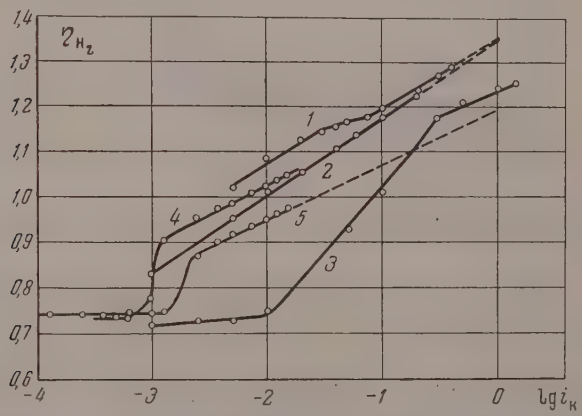


Рис. 6. Сопоставление данных по перенапряжению выделения водорода на цинке: *1* — данные [6] при 20°C 1N H_2SO_4, b = 0,14; *2* — данные [7] при 25°C 2$N$$H_2SO_4$ b= 0,17; *3* — данные [5] при 25°C 2$N$$H_2SO_4$; *4* — наши данные при 20°C 1N H_2SO_4, b= 0,116; *5* — наши данные при 25°C 2N H_2SO_4, b = 0,118

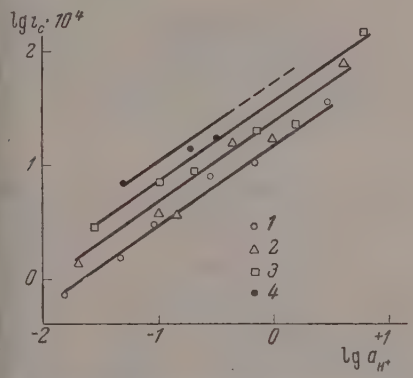
Загиб полулогарифмической прямой для 0,01 N серной кислоты при больших плотностях тока связан с появлением концентрационной поляризации — тем большей, чем ниже температура, и не противоречит теоретическим соображениям.

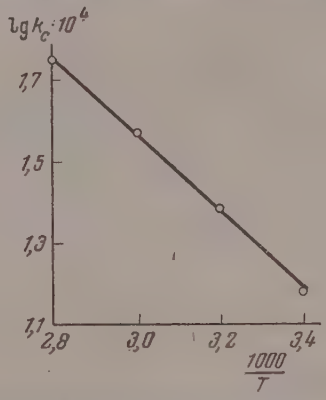
Таким образом полученные данные для верхнего прямолинейного участка кривых объяснимы в рамках теории замедленного разряда при естественном допущении, что на этом участке саморастворением цинка можно пренебречь.

Второй участок кривых отвечает резкому спаду потенциала, причем н начинается при тем больших плотностях тока, чем выше концентрация ислоты и температура.

Такой ход кривых в наших условиях не может быть объяснен налиием деполяризации кислородом или примесями в электролите, так как ротив указанных факторов были приняты меры предосторожности. Кроме того, как показали специальные опыты, введение в ячейку кислорода не сказывается на характере поляризационных кривых.

Спад перенапряжения не может быть также связан с изменением строения двойного слоя в связи с переходом через точку нулевого заряда, ак это имеет место у кадмия, свинца и таллия. Для цинка точка нулеого заряда находится при потенциалах от —0,58 до —0,74 V [9—11], в то ремя как весь спад перенапряжения лежит вне указанного интервала





ис. 7 Зависимость скорости саморастворения цинка от активности ионов водорода при разных температурах; *1* — при 20°; *2* — при 40°; *3*—60°; *4* — при 80°C

ис. 8. Зависимость константы скорости саморастворения от обратной температуры

отенциалов. Кроме того, для цинка на участке спада перенапряжения отенциалы устанавливаются быстро (2—5 мин.), в то время как в опытах Я. М. Колотыркина и сотрудников для этого требовалось несколько часов. Г, наконец, нижний участок кривых на цинке практически горизонтален, то время как у Я. М. Колотыркина с сотрудниками угловые коэффициенты верхнего и нижнего прямолинейных участков имели одно и то же начение.

Наиболее вероятным объяснением резкого спада кривых является о, что при соответствующем снижении потенциала скорость саморастворения становится соизмеримой с током катодной поляризации, и потенциал падает до стационарного значения.

Участие саморастворения в катодном процессе должно, естественно, роявиться при тем бо́льших плотностях тока, чем выше температура активность серной кислоты, что в действительности и имеет место. Величину тока саморастворения i_c можно определить из формулы [1]:

$$\Delta\varphi = -\frac{RT}{F(\alpha_1 + \beta_2 z_2)} \frac{i_к}{i_c}, \qquad (3)$$

де $\Delta\varphi$ — сдвиг потенциала от стационарного значения; $i_к$ — плотность атодного тока; z_2 — валентность цинка; β_2 — дробный коэффициент для инка и α_1 — дробный коэффициент для водорода.

Для этого нужно лишь определить на горизонтальных участках кривых рис. 2—5 значения плотностей тока, отвечающих небольшому (на-

пример, на 10 mV) сдвигу потенциала (перенапряжения) от стационарного значения. Полученные средние значения токов саморастворения приведены на рис. 7, как функция логарифма активности ионов водорода, откуда следует, что величина тока саморастворения и активность ионов водорода связаны уравнением [12]:

$$i_c = k_c a_{H^+}^m, \quad (4)$$

где k_c — константа скорости саморастворения и m — постоянная, равная согласно теории замедленного разряда $\beta_2 z_2/\alpha_1 + \beta_2 z_2$. Константа m не зависит от температуры и равняется примерно 0,7; отсюда, так как $\alpha_1 = 0{,}5$, β_2 равно 0,6, что хорошо совпадает с данными В. В. Стендера [13].

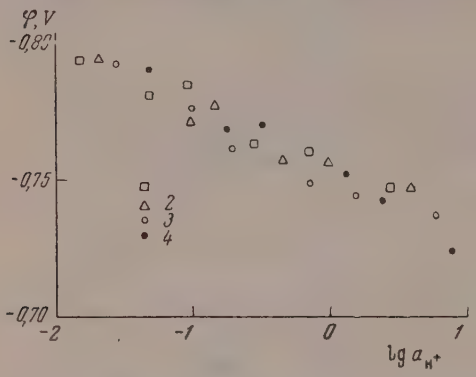


Рис. 9. Зависимость стационарных потенциалов от активности ионовводорода: *1* — при 20°; *2* — при 40°; *3* — при 60° и *4* — при 80°С

Уравнение (4) соблюдается в общем удовлетворительно во всех случаях, кроме концентрированных растворов при 80° С. В этих условиях определение тока саморастворения становится малонадежным.

Константа скорости саморастворения, определенная графически из рис. 7, растет с температурой по экспоненциальному закону, что следует из рис. 8, на котором отложен $\lg k_c \cdot 10^4$ против обратной температуры. Энергия активации процесса саморастворения цинка оказывается равной 4600 *кал/моль*.

Стационарные потенциалы, представленные в табл. 3, закономерно меняются с концентрацией серной кислоты. Если высказанное предположение справедливо, т. е. если потенциал определяется процессами ионизации цинка и разряда ионов водорода, то зависимость стационарного потенциала от активности кислоты должна выражаться уравнением [1]

$$\varphi_c = \frac{RT}{F(\alpha_1 + \beta_2 z_2)} \lg a_{H^+} + \text{const}, \quad (5)$$

т. е. угол наклона должен быть равен 35—41 mV (для температуры 20—80° С). Как видно из рис. 9, между φ_c и $\lg a_{H^+}$ действительно достаточно удовлетворительно соблюдается прямолинейная зависимость с угловым коэффициентом 25—30 mV. Совпадение между теоретическим и экспериментально установленным угловыми коэффициентами не является полным, но все же в первом приближении может, по-видимому, служить подтверждением формулы (5).

ВЫВОДЫ

1. Изучено перенапряжение выделения водорода на цинковом катоде в атмосфере водорода в интервале концентраций серной кислоты от 0,01 до 5 *N* при температурах 20, 40, 60, 80° С и в условиях, исключающих влияние загрязнений.

2. При больших силах поляризующего тока перенапряжение линейно зависит от логарифма плотности тока и не зависит от концентрации серной кислоты вплоть до 1 *N*, а затем начинает снижаться.

Угловые коэффициенты прямых имеют значения $2{,}3RT/\alpha F$, где α, независимо от температуры и концентрации, равно 0,5. Все количествен-

ые данные на этих участках поляризационных кривых соответствуют ории замедленного разряда ионов, если предположить, что имеет место авенство $i_к = i_1$.

3. Снижение плотности поляризующего тока ниже определенной личины приводит сначала к резкому спаду перенапряжения, а затем аступает независимость перенапряжения от плотности тока. Начало езкого спада перенапряжения происходит при тем больших плотностях ока, чем выше температура и концентрация серной кислоты, и не свя- ано с потенциалом нулевого заряда цинка. Резкий спад перенапряжения бъяснен началом заметного саморастворения цинка.

4. Определены скорости саморастворения цинка и показано, что корость саморастворения как функция активности серной кислоты пределяется степенным уравнением, вытекающим из теории замедлен- ого разряда.

Константа скорости саморастворения растет с температурой по экспо- енциальному закону. Энергия активации равна 4600 *кал/моль*.

5. Независимые от плотности тока потенциалы линейно сдвигаются электроположительную сторону с увеличением логарифма активности онов водорода. Угловой коэффициент прямых составляет 25—30 mV ри теоретическом значении 35—41 mV, определяемом равенством $_1 = i_3$.

Совпадение экспериментальных и теоретических значений не яв- яется полным, но в первом приближении может считаться удовлетво- ительным.

6. Из вышеизложенного следует, что вся совокупность полученных кспериментальных данных может быть удовлетворительно объяснена еорией замедленного разряда ионов.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступила 5.V.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа и Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
2. З. А. Иофа, Журн. физ. химии, 19, 117, 1945.
3. Я. М. Колотыркин и Л. А. Медведева, Труды Совещ. по электрохимии, Изд-во А Н СССР, Москва, 1953, стр. 369.
4. Я. М. Колотыркин и Н. Бунэ, Журн. физ. химии, 21, 581, 1947.
5. M. Knobel, P. Caplan a. M. Eiseman, Trans. Amer. Electrochem. Soc., 43, 55, 1923.
6. G. M. Westrip, Journ. Chem. Soc. (London), 125, 1122, 1924.
7. А. Г. Печерская и В. В. Стендер, Журн. физ. химии, 24, 856, 1950.
8. З. А. Иофа и К. П. Микулин, Журн. физ. химии, 18, 137, 1944.
9. Р. М. Васенин, Журн. физ. химии, 27, 882, 1953.
0. П. А. Ребиндер и Е. К. Венстрем, ДАН, 68, 329, 1949.
1. Е. А. Укше и А. И. Левин, Журн. физ. химии, 29, 223, 1955.
2. Я. В. Дурдин, Журн. общ. химии, 17, 862, 1947.
3. А. Г. Печерская и В. В. Стендер, Журн. прикл. химии, 23, 920, 1950.

THE EFFECT OF CURRENT DENSITY, TEMPERATURE AND SULFURIC ACID CONCENTRATION ON THE HYDROGEN OVERVOLTAGE ON ZINC

A. L. Rotinyan, N. P. Fedotieff and ***Li Un Sok***

(*Leningrad*)

Summary

The hydrogen overvoltage on a zinc cathode in 0.01—5*N* sulfuric acid solution was studied at 20, 40, 60 and 80° C under conditions excluding the effect of impurities.

At high polarizing currents the overvoltage is linearly related to the logarithm of the current density and is independent of the sulfuric acid concentration up to 1*N*, after which it begins to fall.

The slopes of the straight lines have values of 2. $3RT/\alpha F$, where $\alpha = 0.5$ independently of the temperature and concentration. All quantitative data pertaining to these portions of the polarization curves, provided the equality $i_k = i_1$ holds, are in conformity with the slow ion discharge theory.

A lowering of the polarization current density below a certain value at first results in an abrupt fall in the overvoltage after which the overvoltage becomes independent of the current density. The current density at which the sharp decrease in the overvoltage sets in is the higher, the higher the temperature and the sulfuric acid concentration, the effect not being associated with the point of zero charge of the zinc. The sudden drop in overvoltage is explained by the beginning of a marked spontaneous dissolution of the zinc.

The rates of the spontaneous dissolution of the zinc have been determined and it has been shown that they are related to the sulfuric acid activity by an exponential function, as follows from the theory of the slow ion discharge.

The dissolution rate constant increases with the temperature in accordance with the exponential law, the energy of activation being 4600 *cal./mole*.

Independent of the current density the potentials are displaced to the electronegative side linearly with increase in the logarithm of the hydrogen ion activity. The slope of the lines is 25—30 mV., as compared to the theoretical value of 35—41 mV determined from the equality $i_1 = i_3$. The correspondence between the theoretical and experimental values is not quite complete, but may be considered satisfactory as a first approximation.

It follows from the aforementioned that in their entirety the experimental results may be satisfactorily explained by the slow ion discharge theory.

ЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПОРОШКООБРАЗНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ И АДСОРБЕНТОВ МЕТОДОМ КРИВЫХ ЗАРЯЖЕНИЯ

Ю. А. Подвязкин и А. И. Шлыгин

Известный метод кривых заряжения в применении к компактным галлам получил признание и значительное распространение как метод, ющий характеристику поверхности, поскольку он позволяет рассчи- ь величину истинной поверхности, адсорбционную способность по ношению к водороду и кислороду и получить данные о величине энер- и связи последних с поверхностью металла (1].

Однако ввиду того, что технические катализаторы и адсорбенты при- няются, как правило, в порошкообразном виде, указанный метод обычной форме не мог быть использован для их изучения.

Представляет несомненный интерес, как с теоретической, так и с прак- ческой стороны, распространение метода кривых заряжения и на по- пкообразные катализаторы и адсорбенты [2], что и явилось целью стоящей работы. В связи с этим нами были разработаны и применены , несколько отличные по характеру, методики эксперимента.

По первому методу исследуемый катализатор помещался в мешочек частой платиновой сетки, который и являлся электродом. После насы- ния последнего водородом в соответствующем растворе избыток во- рода удалялся из раствора продуванием очищенного азота и при по- янной силе тока электрод подвергался анодной и затем катодной ляризации. Таким образом снималась кривая заряжения, т. е. уста- ливалась зависимость между потенциалом и количеством электри- тва, сообщенным электроду [3].

Второй метод основан на возможности навязывания потенциала по- ка большому платиновому электроду, путем бомбардировки послед- о частицами порошка при интенсивном встряхивании системы.

В настоящей работе приводятся результаты исследования указанными одами платиновой черни, палладиевой черни и скелетного никеля.

КРИВЫЕ ЗАРЯЖЕНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ «МЕТОДОМ СЕТКИ»

Платиновая чернь. Платиновая чернь готовилась путем становления хлороплатината муравьинокислым натрием в нейтральном ящем растворе. Опыты проводились в 0,1*N* растворах H_2SO_4 и NaOH. ответствующие кривые заряжения, пересчитанные для навесок 0,1 *г*, ведены на рис. 1.

Как следует из рассмотрения рис. 1, кривые заряжения прямого обратного хода принципиально не отличаются от соответствующих вых заряжения платинированной платины [1]. Платиновая чернь орбирует водород в сравнимых количествах с осадками, приготовлен- ии гальваническим путем; десорбция водорода в кислом растворе за- чивается при потенциале 0,38 V, в щелочном — при 0,43 V. Величина инной поверхности, рассчитанная по кривой катодного заряжения, бласти двойного слоя оказывается для разных навесок свежеприготов- ного осадка порядка 40—45 $м^2/г$.

Для сравнения величина истинной поверхности нами была определена ругим путем, а именно, по отношению общего количества адсорбиро-

ванного водорода к количеству последнего, адсорбируемого 1 $см^2$ гладко платины [4]. В этом случае получается величина поверхности 30—35 $м^2/г$

Существенной особенностью платиновой черни по сравнению с плати нированной платиной является довольно быстрое ее старение уже пр

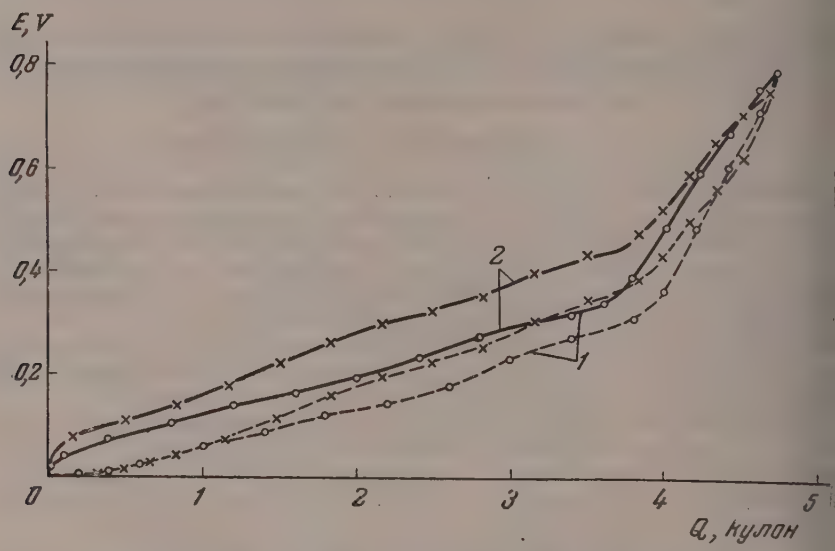


Рис. 1. Кривые заряжения платиновой черни, полученные «методом сетки». *1* — в 0,1*N* H_2SO_4; *2* — в 0,1 *N* NaOH

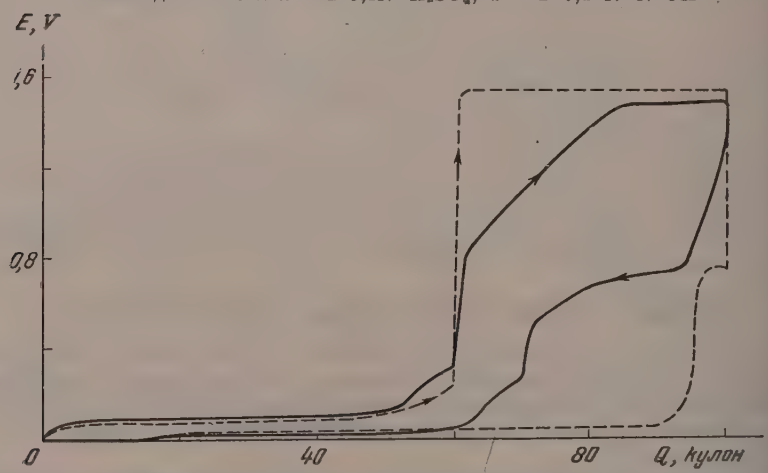


Рис. 2. Кривые заряжения палладия в 0,1 *N* H_2SO_4: *1* — сплошная кривая — палладиевой черни; — пунктирная кривая — палладированного электрода

комнатной температуре. Так, в течение месяца с момента приготовлен как величина истинной поверхности, так и адсорбционная способнос по водороду уменьшаются приблизительно на 40%.

Палладиевая чернь. Палладиевая чернь готовилась во становлением муравьинокислым натрием 1% нейтрального раство $PdCl_2$ при температуре кипения. Кривая заряжения, полученная в ре творе 0,1*N* H_2SO_4 и отнесенная к 0,1 *г* черни, представлена на рис. 2 (сплоп

я кривая). Для сравнения на рисунке помещена кривая заряжения лладированного электрода в том же растворе (пунктирная кривая)*.

Сравнение кривых показывает, что палладиевая чернь имеет существенные отличия от осадка, приготовленного гальваническим путем: более но выражен участок, характеризующий поведение адсорбированного вода; значительно увеличена емкость двойного слоя, и особенно резко зрастает адсорбционная способность по отношению к кислороду [5, 6].

Расчет по кривой показывает, что количество поглощенного водорода ответствует 765 объемам водорода на один объем металла, а соотношение сла атомов палладия и атомов рбированного водорода — иблизительно 3:2. Поверхсть свежеприготовленного адка, рассчитанная по емко- в двойном слое, приблизиьно равна 65 $м^2/г$. Соответзующий расчет, сделанный основании указанного знания, приводит к заключению образовании моноатомарного оя кислорода при окислении верхности палладиевой черни.

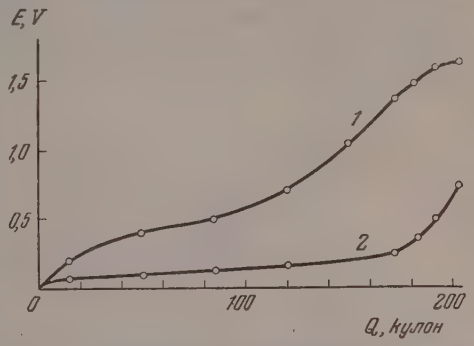


Рис. 3 Кривые заряжения скелетного никеля в 0,1 N NaOH; *1*—неравновесная кривая; *2*—равновесная кривая заряжения

Скелетный никель. елетный никель готовился щелачиванием сплава Ni—Al 1) 20%-ным раствором NaOH и температуре кипения. Кри- е заряжения снимались в 0,1N NaOH со свежеприготовленными осадми. Трудности при изучении скелетного никеля методом кривых ряжения обусловлены невозможностью применения кислых электротов; щелочные же растворы, как это показано, в частности, для атины, не позволяют наблюдать на кривой заряжения области задки только двойного слоя, а также зафиксировать окончание проссов ионизации водорода и начало адсорбции кислорода.

Кривая заряжения скелетного никеля (рис. 3, *1*) сходна по форме с лученными при исследовании никелированных электродов [7].

Как и следовало ожидать, по этой кривой нельзя установить не только асть зарядки двойного слоя, но даже приближенные границы водородй области. Необходимо отметить неравновесный характер этой кривой, к как при прекращении поляризации потенциал оказывается неустойвым. Это указывает на малую скорость ионизации адсорбированных омов и разряда соответствующих ионов на никеле.

Для получения равновесной кривой нами использован следующий метод. ектроду сообщалось некоторое количество электричества, после чего ль поляризующего тока размыкалась и фиксировалось конечное знаие потенциала, соответствующее установлению равновесия. По этим ачениям построена равновесная кривая заряжения, представленная рис. 3 (кривая *2*). По данной кривой нами рассчитано общее личество поглощенного водорода, которое может быть сопоставлено оличеством атомов никеля для данной навески (0,1 *г*). Результат сопоавления дает отношение, равное 1:1.

Равновесная кривая заряжения скелетного никеля по характеру изка к соответствующим кривым для палладиевой черни, но отличается ношением атомов металла и сорбированного водорода, а также больй энергией связи.

* По экспериментальным данным, полученным в нашей лаборатории А. В. Шашой.

КРИВЫЕ ЗАРЯЖЕНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ «МЕТОДОМ УДАРОВ»

Первая методика, использованная нами, вполне применима к иссл дованию порошкообразных металлов, однако представляет некоторы неудобства, так как при употреблении недостаточно частых сеток всегд имеет место опасность потерь порошка во время опыта. В то же врем чрезвычайно желательно снимать кривые заряжения в том же сосуде с той же навеской, с которой в дальнейшем будут производиться соотве ствующие исследования каталитического или адсорбционного характер

Предложенный нами второй метод свободен от указанного недостат и удовлетворяет указанным требованиям.

В специальном исследовании, о котором будет сообщено в друг месте, нами были определены условия, в которых можно измерить п

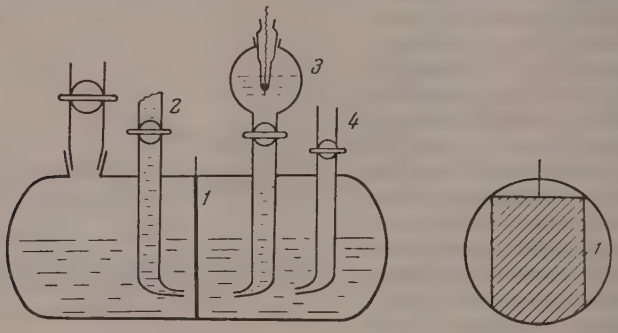


Рис. 4. Ячейка для получения кривых заряжения «методом ударов»: *1* — гладкий платиновый электрод; *2* — электролитический ключ к электроду сравнения; *3* — вспомогательный электрод для поляризации; *4* — ввод для продувки газов через систему

тенциал металлического порошкообразного катализатора в присутстви жидкой фазы, благодаря непрерывной бомбардировке электрода, внесе ного в раствор, содержащий катализатор, частицами последнего. Мех низм такого навязывания потенциала «вспомогательному» электроду, нашему мнению, заключается в переходе электрона по туннельно эффекту с частицы на электрод (или обратно) в момент соударения, прич интенсивность передачи электронов должна зависеть от числа и эффе тивности ударов частиц катализатора об единицу поверхности электрод Из изложенного следует, что если электрод, воспринимающий удары, по вергнуть поляризации, например анодной, то благодаря перехо электронов в момент удара с частицы на электрод изменение потенциа последнего может в определенных условиях, соответствовать изменен потенциала порошкообразных частиц.

Очевидно, что для получения кривой заряжения порошка необходи иметь большую поверхность, воспринимающую удары (с малой со ственной емкостью), интенсивное встряхивание, а также исключить во можность деполяризационных эффектов за счет электромоторноактивн газов.

Опыты проводились в ячейке, изображенной на рис. 4. Как видно рисунка, в середину сосуда, непосредственно в его стенки, впаян больш гладкий платиновый электрод (или частая платиновая сетка). Специал ные стеклянные отводы позволяют производить насыщение системы га ми, измерять потенциал электрода, а также производить поляризацию п следнего. Употребляющаяся нами конструкция ячейки исключает п падание в ячейку газа, выделяющегося на вспомогательном электро при пропускании тока.

Для получения кривой заряжения осадок платиновой черни вносился ячейку, система насыщалась водородом до достижения обратимого водородного потенциала порошка, избыток водорода удалялся из раствора ищенным азотом. Необходимо метить, что последняя операция зьма существенна, так как при льшом остатке водорода в газой фазе расход электричества на ряжение будет мал, по сравнению с расходом на ионизацию дорода, оставшегося в газовой зе.

Платиновая чернь для исслевания «методом ударов» готолась восстановлением ионов атины из раствора хлороплатита водородом (на платиновом ектроде), при комнатной темратуре.

После удаления избытка водода из раствора включался аппрат для встряхивания и проводилась поляризация.

Результаты измерений при наске 0,15 *г*, 1000 односторонних чаниях в минуту с амплитудой 0 *мм*, в растворе 0,1*N* H_2SO_4 казаны на рис. 5.

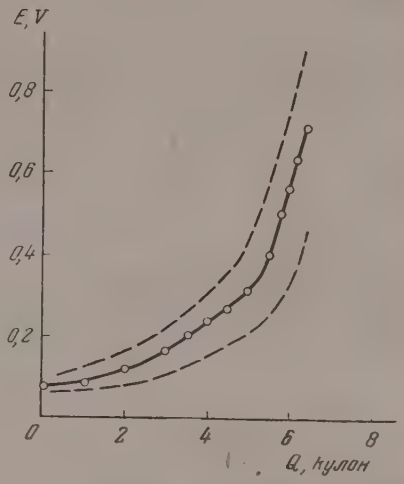


Рис. 5. Кривая заряжения платиновой черни, полученная «методом ударов»

Пунктирные кривые на рисунке показывают изменение потенциала ектрода при поляризации анодной (верхняя кривая) и катодной (нижняя ривая) при силе тока в 1 mA.

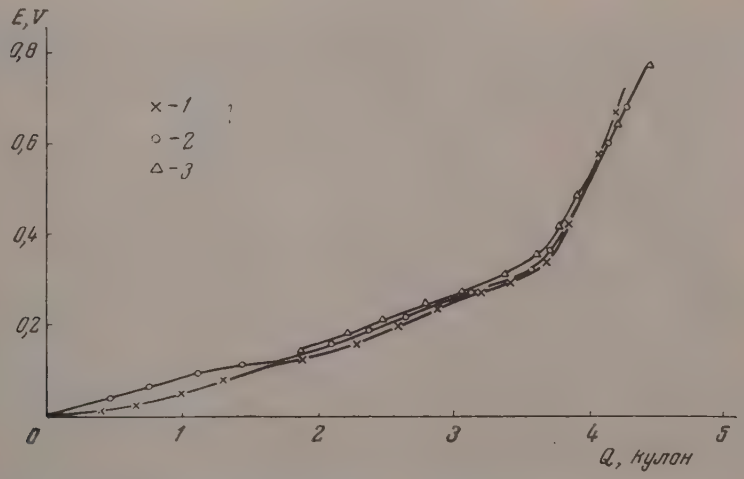


Рис. 6. Кривые заряжения платины в 0,1 *N* H_2SO_4: *1* — платинированная платина; *2* — платиновая чернь, исследованная «методом сетки»; *3* — платиновая чернь, исследованная «методом ударов»

Сплошная кривая является равновесной кривой заряжения платиновой черни. Рановесная кривая находилась по потенциалу, который устанавливался после размыкания тока, при продолжающемся встряхивании,

для определенного количества пропущенного электричества. Можно отметить, что указанная кривая хорошо совпадает с кривой, полученной по «методу сетки», однако обнаруживает больший наклон в зоне двойного слоя. Большая величина поверхности в данном случае вполне естественна, так как для измерений употреблялся весь осадок, в том числе и частицы большой дисперсности, а, помимо того, осадок приготовлен при комнатной температуре, что в некоторой степени уменьшает возможность укрупнения частиц при получении осадка.

На рис. 6 произведено сопоставление кривых катодного заряжения, отнесенных к одинаковому количеству платины, для платинированной платины (кривая *1*), платиновой черни, исследованной «методом сетки» (кривая *2*), и платиновой черни, изученной «методом ударов» (кривая 3). Как видно из рисунка, кривые по существу идентичны. Весьма существенно отметить, что величины поверхности для всех трех кривых имеют одинаковые значения.

«Метод ударов», по нашему мнению, является более перспективным, чем «метод сетки», и, очевидно, найдет себе широкое применение при исследовании технических катализаторов и адсорбентов.

ВЫВОДЫ

1. Предложены два электрохимических метода изучения порошкообразных металлических катализаторов и адсорбентов.
2. Указанными методами изучены свойства платиновой черни, палладиевой черни и скелетного никеля.
3. В результате сопоставления кривых заряжения порошкообразных металлов, полученных новыми и обычными методами, применяющимися для компактных металлов, показана правильность предложенных методов.
4. Показано сходство и отличия поверхностных свойств металлов в порошкообразном и компактном состояниях.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 15.V.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Шлыгин, А. Н. Фрумкин, Acta phys.-chim URSS, **3**, 791, 1935.
2. Д. В. Сокольский, Журн. физ. химии, **26**, 364, 1952; Вопросы хим кин. Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 588.
3. А. И. Шлыгин, Докторская диссертация, 1947, стр. 286.
4. Б. В. Эршлер, Acta phys.-chim. URSS, **7**, 327, 1937.
5. А. И. Шлыгин, Уч. зап. Казахск. гос. ун-та, **13**, № 2, 1951.
6. А. И. Федорова и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, **27**, 247, 1956.
7. И. П Твердовский и Ж. Л. Верт. ДАН, **88**, 305, 1953.

A STUDY OF THE SURFACE PROPERTIES OF POWDERED METALLIC CATALYSTS AND ADSORBENTS BY THE CHARGING CURVE METHOD

Yu. A. Podvyazkin* and *A. I. Shlygin

(*Moscow*)

Summary

Two new electrochemical methods have been proposed for investigating powdered metallic catalysts and adsorbents.

In the first method, a sample of the catalyst is added to a fine platinum gauze used as an electrode. The usual charging curves are then obtained with the latter by the ordinary procedure.

The second method for obtaining the charging curves is based on the fact that the potential of the powder may be imposed on the large platinum electrode during the polarization of the latter, bombarding it with the powder particles on intensive shaking of the system.

The properties were studied of platinum black, palladium black and skeleton nickel. The similarities and differences between the powdered and bulk metals have been demonstrated.

ЗЛИЯНИИ ДОБАВОК ПРОПИЛЕНА И ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА НА ВЕЛИЧИНУ ФУНКЦИИ КИСЛОТНОСТИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

С. Г. Энтелис и Н. М. Чирков

На примере разложения малеиновой кислоты [1, 2] в 100% H_2SO_4 ензоилмуравьиной кислоты [3] в 98% H_2SO_4 было показано, что раз- ные добавки солей и органических веществ снижают скорость реак- . Действие многих добавок, в том числе $NaHSO_4$, $KHSO_4$, диметил- юна и др., эквивалентно действию H_2O при тех же молярных концен- циях; действие других добавок превышает действие воды в два раза. кольку скорости обеих изучавшихся реакций пропорциональны лотности, причиной изменения скорости при введении добавок, по- имому, является изменение последними функции кислотности среды. ид [4] прямыми опытами показал, что уменьшение скорости сульфи- ания ряда ароматических соединений в олеуме при введении в реак- нную смесь K_2SO_4, $KHSO_4$ и $Ba(CH_3SO_4)_2$ связано с уменьшением кции кислотности. Он нашел, что для водных растворов серной ки- ты в интервале концентраций от 87,5 до 99% H_2SO_4 значение функции лотности (H_0) с хорошей точностью может быть вычислено по полу- пирическому уравнению

$$H_0 = -\left(8{,}35 + \lg \frac{[H_2SO_4]}{[HSO_4^-]}\right), \qquad (1)$$

$[H_2SO_4]$ и $[HSO^-_4]$ — концентрации.

Из уравнения (1) следует, что понижающее H_0 действие воды сводится бласти больших концентраций H_2SO_4 к увеличению концентрации ов HSO_4^-, образующихся по реакции

$$H_2O + H_2SO_4 = H_3O^+ + HSO_4^-. \qquad (2)$$

нокислотные органические основания B взаимодействуют с кислотой им же образом

$$B + H_2SO_4 = BH^+ + HSO_4^-. \qquad (3)$$

ичие в константах равновесия реакций (2) и (3) может явиться причи- различного действия равных молярных концентраций H_2O и B, однако, и концентрация добавки мала, а растворителем служит сама кислота, вновесие во всех случаях сдвинуто вправо практически нацело.

При внесении в раствор кислой соли типа $NaHSO_4$ концентрация ионов повышается за счет диссоциации соли на ионы HSO_4^- и Na^+. лекула средней соли дает два аниона и, следовательно, двойное, по срав- нию с водой и $NaHSO_4$, молярное понижение кислотности. Так же дей- ствуют двухкислотные основания:

$$B + 2H_2SO_4 = BH_2^{++} + 2HSO_4^-.$$

В роли слабого основания может выступать и один из реагентов. При статочно больших его концентрациях при вычислении зависимости ско- сти реакции от кислотности среды необходимо учитывать изменение H_0, д влиянием реагента. Так, при изменении молярного соотношения

между H_2SO_4 и бензоилмуравьиной кислотой с 2,56 до 40,8 константа ско рости реакции декарбонилирования кислоты возрастает с $1,93 \cdot 10^{-5}$ сек. до $40,6 \cdot 10^{-5}$ сек$^{-1}$ [5]. Подобное явление наблюдалось и при сульфировани ароматических углеводородов [4].

Затронутый вопрос, к сожалению, в литературе практически не о вещен.

Если добавка ведет себя в изучаемой среде как кислота, мы впра ожидать повышения H_0 и ускорения кислотно-каталитической реакци

Как будет показано ниже, несмотря на сложность систем такого род величина кислотности среды равна с точностью до постоянного множ теля отношению активности любой из присутствующих кислот к акти ности своего сопряженного основания.

ИЗМЕРЕННЫЕ ФУНКЦИИ КИСЛОТНОСТИ РАСТВОРОВ HCl И C_3H_6 В ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ

Для выяснения зависимости величины H_0 кислоты-катализатора с концентрации растворенных в ней реагентов нами были измерены фун ции кислотности растворов HCl и C_3H_6 в фосфорной кислоте, содержаще 72,6% P_2O_5 и раствора HCl в 80% H_3PO_4 при комнатной температур Лишь в последнем случае были измерены величины H_0 растворов, двух других сериях опытов измерялось только изменение функци кислотности системы (ΔH_0) при поглощении C_3H_6 и HCl. Измерения пр водились индикаторным методом. В качестве индикатора во всех серия опытов применялся 2,4-дихлор-6-нитроанилин, имеющий в системе

$$H_3PO_4 - H_2O, \quad pK_B = -2,98 \pm 0,1 \quad [5].$$

Значения функции кислотности вычислялись по известной формуле [6

$$H_0 = pK_B + \lg \frac{[B]}{[BH^+]} = pK_B + \lg \frac{[B]}{[B_0] - [BH^+]}, \qquad (4$$

где $pK_B = -\lg K_B$, K_B — обратная константа основности индикатора B [B] и $[BH^+]$ — концентрации неионизованной и ионизованной фор индикатора соответственно, а $[B_0] = [B] + [BH^+]$ — полная конце трация индикатора в растворе.

Индикаторное отношение $[B]/[BH^+]$ определялось спектрофотоме рически по измерению оптической плотности растворов. Вследствие то что ионизованная форма применявшегося нами индикатора практическ не поглощает в той области длин волн, в которой проводились измерени ($\lambda = 420-470$ mμ) [5, 6], наблюдаемая оптическая плотность раствора определяется только абсорбцией света неонизованной формой индикатор и связана с концентрацией B согласно закону Ламберта — Беера соотн шением

$$D = k[B]. \qquad (5$$

Однако в реальном случае могут иметь место отклонения от закона Бее так, что связь между D и [B] в изучаемой системе обычно находя экспериментальным путем, проводя так называемую «градуировку». Дл этого измеряются значения D серии растворов, содержащих различны концентрации индикатора. Для того чтобы непосредственно связать и [B], при градуировке индикатор должен быть растворен в кислоте так концентрации, в которой он весь находится в неонизованной форме $[B] = [B_0]$. Причем кислота должна быть возможно более концентрир ванной, чтобы ее свойства приближались к свойствам системы, в котор проводились основные измерения. В качестве такой кислоты была выбра 40% H_3PO_4 с $H_0 = -0,59$ [5], где B ионизовано всего на 0,4%. Полна концентрация индикатора ($[B_0]_i$) вычислялась в отдельных опытах п формуле, учитывающей изменение объема исследуемой смеси:

$$[B_0]_i = P_0 / V_i. \qquad (6$$

Здесь P_0 — количество исходного раствора с индикатором, содержащееся в исследуемой смеси, и V_i — объем исследуемой смеси, при данном измерении.

Если измерения проводятся в среде с высокой кислотностью, где индикатор значительно ионизован и $[B]_i \ll [B_0]_i$, то в знаменателе второго члена уравнения (4) можно пренебречь [B] по сравнению с $[B_0]$. Изменение функции кислотности с изменением состава среды в этом случае выразится уравнением

$$\Delta H_0 = H_0^2 - H_0^1 = \lg \frac{[B]_2 [B_0]_1}{[B]_1 [B_0]_2}. \quad (7)$$

Принимая во внимание уравнения (5) и (6), получим окончательное выражение для вычисления изменения функции кислотности:

$$\Delta H_0 = \lg \frac{D_2}{D_1} \rho, \quad (8)$$

$$\rho = V_2 / V_1.$$

Измерение оптической плотности производилось на кварцевом спектрофотометре марки СФ-4. При измерениях употреблялись цельнопаяные кюветы из плавленого кварца диаметром 2,7 *см* и длиной 1,0 *см*. Стандартным раствором при измерениях служила та же смесь, что и в основной кювете, но без индикатора. Обе кюветы одинаково насыщались исследуемым газом. После каждого насыщения производилось измерение D при нескольких длинах волн в интервале 400—500 mμ через каждые 10 mμ.

Сравнение оптических плотностей, необходимое для вычисления H_0, проводилось по значениям оптической плотности в максимуме поглощения $D_{макс}$. При увеличении функции кислотности среды наблюдается сдвиг абсорбционного максимума в сторону больших длин волн [7]. Так, например, для раствора 2,4-дихлор-6-нитроанилина где $\lambda_{макс} = 420$ mμ, а для раствора в 100% H_3PO_4 $\lambda_{макс} = 470$ mμ. Сдвиг максимума затрудняет пользование градуировкой, поэтому при работе с кислотой, содержащей 72,6% P_2O_5, для вычисления H_0 служила формула (8), в которой предполагается, что на узком интервале H_0 справедлив закон Беера.

На рис. 1 приведена часть спектра поглощения 2,4-дихлор-6-нитроанилина в растворах HCl в 80% H_3PO_4 разного состава. Из рис. 1 видно, что с возрастанием кислотности среды (рост содержания HCl) максимум поглощения смещается в сторону больших длин волн.

Таблица 1

Удельные веса растворов HCl и C_3H_6 в фосфорной кислоте

Состав кислоты, %	Раствор. газ	Конц. раствор. газа, $\frac{\text{моль}}{1000\ г\ \text{растворит.}}$	t, °C	d_4^{20}, *г/см³*
72,6 P_2O_5	—	—	24,5±0,1	1,8756*
72,6 P_2O_5	HCl	0,8·25	25±1	1,8502
72,6 P_2O_5	C_3H_6	0,3·93	30±1	1,8380
72,6 P_2O_5	C_3H_6	0,5·01	30±1	1,820
72,6 P_2O_5	C_3H_6	0,8·37	30±1	1,7840
90,3 H_3PO_4	—	—	30±1	1,7447
90,3 H_3PO_4	HCl	1,5·39	30±1	1,7148
80,0 H_3PO_4	—	—	30±1	1,6227
80,0 H_3PO_4	HCl	0,5·01	30±1	1,6166
80,0 H_3PO_4	HCl	3,4·29	30±1	1,5908

* По литературным данным [8] фосфорная кислота, содержащая 72,4 вес. % P_2O_5, имеет удельный вес $d^{20°} = 1,870$ *г/см³*.

Измерение удельного веса исследуемых растворов проводилось пикнометрическим методом при помощи специально сконструированного пикнометра (типа пикнометра Оствальда). Знание удельного веса необходимо при вычислении объема V_i смеси после насыщения кислоты газом.

Для наполнения пикнометров употреблялось приспособление, которое дав возможность забирать раствор непосредственно из кюветы под давлением без пот растворенного газа, что имеет место при обычном засасывании. Полученные значе удельных весов растворов газов в фосфорной кислоте приведены в табл. 1.

Удельные веса растворов, содержащих промежуточные концентрации поглоп ных газов, находились линейной интерполяцией по данным таблицы.

Насыщение кислоты газообразными HCl и C_3H_6 производилось непосредстве в кюветах, в которых затем измерялась оптическая плотность раствор в. Насыще проводилось при встряхивании в специальной «трясучке». Кювета соединялась с гольдером гибкой стеклянной трубкой. Количество поглощенного вещества опреде лось по разности взвешиваний кюветы на аналитических весах до и после насыщен Перед насыщением кювета с кислотой откачивалась для удаления воздуха.

Фосфорная кислота готовилась из продажной кристаллической ортофосфор кислоты марки «ч. д. а.». Для освобождения от органических примесей в продажн кислоту, предварительно расплавленную и вдвое (по объему) разбавленную два

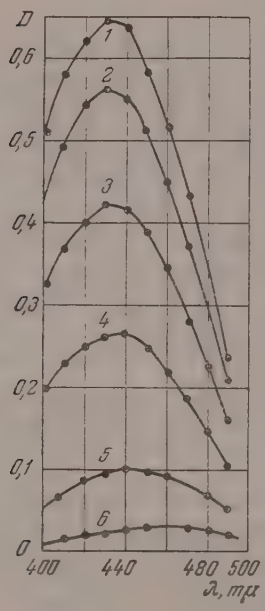


Рис. 1

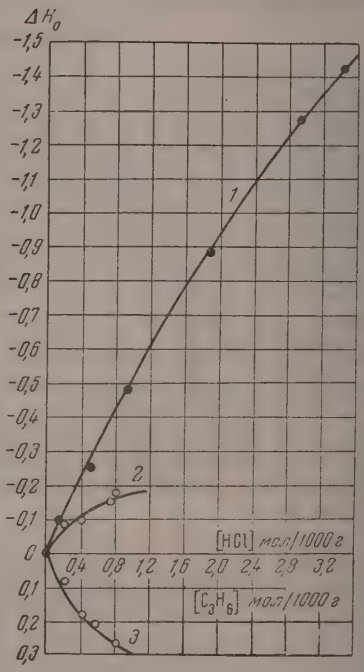


Рис. 2

Рис. 1. Спектр поглощения 2,4-дихлор-6-нитроанилина в растворах HCl в 80% H_3PO_4 разного состава. Концентрации HCl в моль/1000 г 80% H_3PO_4 соответственно равны: *1*—0; *2*—0,163; *3*—0,501; *4*—0,958; *5*—1,912

Рис. 2. Изменение функции кислотности ΔH_0 фосфорной кислоты при растворении в ней хлористого водорода и пропилена. *1* — HCl в 80% H_3PO_4; *2*—HCl в кислоте с 72,6% P_2O_5; *3* — C_3H_6 в кислоте с 72,6% P_2O_5

дестиллированной водой, добавлялась перегнанная концентрированная перекись во рода. Это повторялось до тех пор, пока проба кислоты не переста желтеть при нагревании.

После очистки кислота концентрировалась выпариванием в вакууме в колбе иенского стекла на водяной бане. Таким образом удавалось получить кислоту, держащую 72,4—72,6% P_2O_5, высокой прозрачности и чистоты. Кислота меньш концентраций готовилась разбавлением концентрированной кислоты дважды дес лированной водой.

Хлористый водород получался действием серной кислоты (d = 1,84) на концент рованную соляную кислоту. Сушился пропусканием через концентрирован H_2SO_4 и прокаленный силикагель и дважды подвергался фракционировке в вакууме

новке. Отбиралась средняя фракция. Краны, соприкасавшиеся с HCl, смазывались иальной хлорированной вакуумной смазкой.

Пропилен получался дегидратацией дважды перегнанного водного изопропило- спирта (т.кип. 80,5°) над окисью алюминия при 380°С, сушился над хлористым цием и фракционировался в вакуумной установке.

Индикатор для проведения измерений двухкратно перекристаллизовывался из та. Температура плавления 2,4-дихлор-6-нитроанилина 101°С, что соответствует ратурным данным.

Изменение H_0 кислоты, содержащей 72,6% P_2O_5, при насыщении ее пропиленом слялось по формуле (8). В качестве исходного раствора брался раствор 2,4-ди- -6-нитроанилина в кислоте с 72,6% P_2O_5 концентрацией около $2 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*. Для ачения скорости поглощения пропилена кислотой насыщение велось при 70°С. меризации C_3H_6 при этой температуре отсутствует. Измерения D делались при 2°С.

Результаты измерений ΔH_0 приведены в табл. 2.

Таблица 2

зменение функции кислотности фосфорной кислоты, содержащей 72,6% P_2O_5, при поглощении пропилена

нц. C_3H_6 моль / растворит.	$\rho = V_p/V_K$*	$D_{макс}$, 30±2° С	$\lambda_{макс}$, mμ	$\frac{D_{макс\ р}}{D_{макс\ к}}$	ΔH_0**	H_0
	1,00	0,060	460	1,000	0	—4,70***
0,211	1,02	0,071	460	1,181	0,082±0,005	—4,62
0,436	1,05	0,087	460	1,450	0,183±0,005	—4,52
0,571	1,06	0,093	455	1,550	0,216±0,014	—4,48
0,837	1,09	0,102	450	1,700	0,268±0,02	—4,43

Индекс «к» относится к исходной кислоте; «р» — к раствору газа в кислоте.

* $\Delta H_0 = H_0^p - H_0^k$.

** Для кислоты с 72,6% P_2O_5 принято значение —4,70, найденное М. И. Винни- 9] для кислоты с 72,8 P_2O_5.

ак видно из табл. 2, функция кислотности кислоты падает с ростом ентрации C_3H_6. При добавлении в 100% H_3PO_4 воды в количестве 10^{-3} *моль/г* наблюдается сходное понижение H_0 от 4,70 до 4,49 [10]. видимо, связано с тем, что основность образующегося кислого изо- илфосфата близка к основности воды в среде 100% ортофосфорной оты.

зменение функции кислотности кислоты, содержащей 72,6% P_2O_5, растворении в ней сухого хлористого водорода измерялось и вычи- ось так же, как и при растворении пропилена. Измерения произво- ть при 25° С. Исходным раствором служил раствор 2,4-дихлор-6- анилина в кислоте с 72,6% P_2O_5, концентрированной около $4 \cdot 10^{-4}$ л. Результаты измерений приведены в табл. 3.

з табл. 3 видно, что H_0 фосфорной кислоты растет при растворении i HCl.

ункция кислотности растворов сухого хлористого водорода в 80% 4 измерялась при 30 ± 2° С и вычислялась по формуле (4). Опти- я плотность связана с [B] соотношением: $[B] = 0{,}97D + 0{,}024$*. сходным раствором служил раствор2,4-дихлор-6-нитроанилина 0% H_3PO_4.

табл. 4 представлены результаты измерений.

анные табл. 2, 3, 4 графически представлены на рис. 2.

полученных данных следует, что пропилен в 100% H_3PO_4 ведет себя абое основание, понижая функцию кислотности. Поэтому при изу- зависимости константы скорости от кислотности в реакциях, со- ждающихся значительным растворением пропилена в кислоте- изаторе, необходимо учитывать понижение H_0 среды растворен- осагентом. Этот вывод касается, видимо, и других олефинов.

* Кажущееся отклонение от закона Беера в данном случае связано с неодинако- кювет.

Таблиц

Изменение функции кислотности кислоты, содержащей 72,6% P_2O_5, при растворении в ней сухого хлористого водорода

Конц. HCl моль / 1000 г растворит.	$\rho = V_р/V_к$*	$D_{макс}$, 25±2° С	$\lambda_{макс}$, mμ	$\frac{D_{макс\ р}}{D_{макс\ к}}$	ΔH_0**	H_0
0	1,00	0,120	470	1,00	0	—4,7
0,197	1,01	0,097	470	0,807	—0,088±0,002	—4
0,426	1,02	0,093	470	0,775	—0,102±0,002	—4
0,770	1,04	0,081	470	0,675	—0,153±0,002	—4
0,825	1,043	0,079	470	0,659	—0,163±0,002	—4

* См. соответствующие сноски к табл. 2.

Таблица

Функция кислотности растворов хлористого водорода в 80,0% H_3PO_4

Конц. HCl моль / 1000 г растворит.	$D_{макс}$, 30±2° С	$\lambda_{макс}$, mμ	$[B_0]_i$, г/см³	$\lg \frac{[B]}{[BH^+]}$	H_0	Δ
0	0,643	432	1,62	—0,18	—3,16±0,1	0
0,163	0,560	432	1,61	—0,27	—3,25±0,1	—0
0,501	0,420	434	1,59	—0,43	—3,41±0,1	—0
0,958	0,265	440	1,57	—0,06	—3,64±0,1	—0
1,912	0,101	442	1,53	—1,06	—4,04±0,1	—0
2,946	0,028	464	1,44	—1,45	—4,43±0,1	—1
3,429	0,011	470	1,42	—1,60	—4,58±0,1	—1

Хлористый водород, растворенный как в 80,0% ортофосфорной слоте, так и в фосфорной кислоте, содержащей 72,6% P_2O_5, ведет по отношению к растворителю как кислота и повышает кислотность ср

С целью выяснить природу действия хлористого водорода на кисло свойства изучаемых растворов рассмотрим систему $HCl—H_2O—H_3$

Если в системе имеется несколько находящихся в равновесии тонных кислот, то в конечном счете, безразлично, какая именно кис передает протон индикатору. В растворах любого состава, содержа HCl, H_3PO_4 и индикатор B, имеет место процесс:

$$H_3O^+ + B \overset{K_1}{=} BH^+ + H_2O.$$

Одновременно в системе осуществляются следующие равновесия:

$$H_3PO_4 + H_2O \overset{K_2}{=} H_2PO_4^- + H_3O^+,$$

$$HCl + H_2PO_4^- \overset{K_3}{=} H_3PO_4 + Cl^-,$$

$$HCl + H_2O \overset{K_4}{=} H_3O^+ + Cl^-,$$

$$HCl + H_3PO_4 \overset{K_5}{=} H_4PO_4^+ + Cl^-,$$

$$2H_3PO_4 \overset{K_6}{=} H_2PO_4^- + H_4PO_4^+.$$

Отсюда следует, что справедливы равенства:

$$\frac{a_{H_3O^+}}{a_{H_2O}} = \frac{a_{H_3PO_4}}{K_2 a_{H_2PO_4^-}} = \frac{a_{HCl}}{K_4 a_{Cl^-}} = \frac{K_5 a_{H_4PO_4^+}}{K_4 a_{H_3PO_4}} = \cdots \text{ и т. д.},$$

. отношение $a_{H_3O^+}/a_{H_2O}$ равно, с точностью до постоянного множителя, шению активностей любой из присутствующих в растворе кислот оему сопряженному основанию. Поскольку функция кислотности

$$H_0 = pK_1 + \lg \frac{[BH^+]}{[B]} = -\lg \frac{a_{H_3O^+}}{a_{H_2O}} \frac{f_B}{f_{BH^+}}, \quad (10)$$

принимая во внимание уравнение (9), запишем

$$H_0 = -\lg \frac{1}{K_2} \frac{a_{H_3PO_4}}{a_{H_2PO_4^-}} \frac{f_B}{f_{BH^+}} = -\lg \frac{1}{K_4} \frac{a_{HCl}}{a_{Cl^-}} \frac{f_B}{f_{BH^+}} = \ldots \text{ и т. д.} \quad (11)$$

уравнения (11) видно, что, зная величины активностей одной из при- твующих кислот и сопряженного с ней основания, можно с точностью множителя вычислить функцию кислотности среды.

В работе М. И. Винника, Р. И. Круглова и Н. М. Чиркова [11] было азано, что, зная коэффициенты активности растворов хлористого орода в воде, можно вычислить абсолютные величины функции кис- ности H_0 для системы H_2O—HCl.

В нашем случае система более сложна, она включает несколько кислот, ако, как будет показано ниже, и здесь кислотность среды может быть ислена, если известны концентрации хлористого водорода и его равно- ное давление над раствором.

Для того чтобы проверить справедливость уравнения (11), мы сделали ытку вычислить значения H_0 для растворов хлористого водорода 0% H_3PO_4 и сравнили полученные данные с экспериментальными ве- инами табл. 4. При проведении расчетов мы пользовались нашими ными по абсорбции хлористого водорода в 81,5% H_3PO_4 при 50° С] и табличными значениями активностей водных растворов HCl.

Для вычисления функции кислотности по формуле [11], или, что то по формуле

$$H_0 = -\lg \frac{1}{K_4} \frac{a_{HCl}}{N_{Cl^-}} \frac{f_B}{f_{BH^+} f_{Cl^-}} \quad (12)$$

бходимо знать активность недиссоциированного хлористого водорода а, концентрацию ионов хлора N_{Cl^-} и величину комбинации коэффи- ентов активности $F = f_B / f_{BH^+} f_{Cl^-}$.

Примем, что активности недиссоциированной части хлористого водо- а в системах $HCl - H_2O - H_3PO_4$ и $HCl - H_2O$ равны, если равны ругости пара HCl над ними [13].

В качестве стандартного состояния выберем такое, при котором кон- нта K_4 в уравнении (12) равна единице. Отсюда

$$\frac{a_{HCl}}{K_4} = a'_{HCl} = a_{\pm}^2 = (f_{\pm} m)^2, \quad (13)$$

$a_{\pm}$, $f_{\pm}$ и m — соответственно средняя ионная активность, средний ффициент активности и стехиометрическая концентрация хлористого орода в соляной кислоте, парциальное давление HCl над которой но p_{HCl} над соответствующим раствором хлористого водорода в 81,5% PO_4; a'_{HCl} — активность недиссоциированной части HCl, отнесенная к азанному выше стандартному состоянию.

Для вычисления a'_{HCl} мы воспользовались табличными значениями $f_{\pm}$ истеме $HCl - H_2O$ при 50°С [14].

Чтобы найти концентрацию ионов хлора из данных по абсорбции л водной ортофосфорной кислотой, нужно, хотя бы приближенно, оце- ть концентрацию недиссоциированной части HCl:

$$N_{Cl^-} = N_{абс} - N_{HCl}. \quad (14)$$

Если предположить, что раствор недиссоциированного хлористого в рода ведет себя как идеальный во всем диапазоне концентраций вп до молярной доли $x_{HCl} = 1$, то, применив закон Рауля, можно оце концентрацию недиссоциированных молекул хлористого водорода по муле:

$$N_{HCl} = \frac{p_{HCl}}{p_s}(N_{абс} + N_{H_3PO_4} + N_{H_2O}) = \frac{p_{HCl}}{p_s}(N_{абс} + 8{,}2 + 11{,}1).$$

Здесь N — концентрации, выраженные в числе молей растворенного щества на 1000 *г* смешанного растворителя — 80% H_3PO_4; N_{HCl} — кон рация недиссоциированной части хлористого водорода; $N_{абс}$ — по концентрация абсорбированного хлористого водорода; $N_{H_3PO_4}$ и N_{H} стехиометрические концентрации H_3PO_4 и H_2O в растворе; p_{HCl} — циальное давление хлористого водорода над раствором и p_s — насыщан давление паров HCl над жидким хлористым водородом при зада температуре. При 50° С $p_s = 6{,}1 \cdot 10^4$ *мм* рт. ст.

Как видно из табл. 5, практически весь растворенный хлористый дород в нашем случае находится в диссоциированном состоянии.

Комбинируя формулы (12), (13) и (14), получим окончательное в жение для вычисления функции кислотности:

$$H_0 = -\lg \frac{a^2_{\pm}}{N_{абс} - N_{HCl}} F.$$

Поскольку величина F нам неизвестна, оценим ее, сопоставив вычислен значения $\left(-\lg \frac{a^2_{\pm}}{N_{Cl^-}}\right)$ с измеренными $\overline{H_0}$ для этой же системы (табл

В табл. 5 приведены значения величины $\left(-\lg \frac{a'_{HCl}}{N_{Cl^-}}\right)$, вычисленные вн указанным способом для растворов хлористого водорода в 81,5% H_3

Таблица

Значения величины $\left(-\lg \frac{a'_{HCl}}{N_{Cl^-}}\right)$ для растворов хлористого водорода в 81,5% H_3PO_4 при 50° С

p_{HCl}, *мм* рт. ст.	$N_{абс}$, $\frac{\text{моль}}{1000\ г\ \text{рас. вор-ит.}}$	$10^6 \times \frac{p_{HCl}}{p_s}$	N_{HCl}, $\frac{\text{моль}}{1000\ г\ \text{растворит.}}$	N_{Cl^-}, $\frac{\text{моль}}{1000\ г\ \text{растворит.}}$	m, $\frac{\text{моль}}{1000\ г\ \text{растворит.}}$	$F_{\pm}$	$10^6 \times a'_{HCl}$	a'_{HCl}
17,4	1,00	2,9	0,01	0,99	9,65	6,91	4,45	—3
46,4	1,48	7,6	0,02	1,46	11,05	9,55	11,2	—3
73,2	1,81	12,0	0,03	1,78	11,78	11,2	17,3	—3
104,1	1,98	17,1	0,04	1,94	12,35	12,6	24,2	—4
149,8	2,19	24,5	0,05	2,14	13,00	14,3	34,6	—4
199,7	2,42	32,8	0,07	2,35	13,50	15,7	44,6	—4
227,1	2,50	37,2	0,08	2,42	13,73	16,3	50,1	—4
296,9	2,71	48,6	0,11	2,60	14,32	18,0	66,5	—4
429,6	3,04	70,4	0,16	2,88	15,04	20,4	94,4	—4
498,9	3,22	82,0	0,18	3,04	15,39	21,4	108	—4
555,0	3,34	91,0	0,21	3,13	15,6	22,1	119	—4

На графике рис. 3 в координатах $N_{абс} - H_0$ сопоставлены значе H_0, полученные экспериментально при 30° С (см. табл. 4), и велич $\left(-\lg \frac{a'_{HCl}}{N_{Cl^-}}\right)$, приведенные в табл. 5.

Как видно, имеет место количественное совпадение экспериментальных вычисленных величин. Отсюда следует, что в рассмотренной системе, же как и в системе $HCl—H_2O$ [11], множитель F в уравнении (15) актически равен единице и значение функции кислотности определяется уравнением

$$H_0 = -\lg \frac{a'_{HCl}}{N_{Cl^-}}. \qquad (16)$$

Применение описанного выше метода расчета H_0 к растворам HCl осфорной кислоте, содержащей 72% P_2O_5, также приводит к удовлетворительному совпадению с экспериментальными данными, однако не ль хорошему, как в случае 80% H_3PO_4.

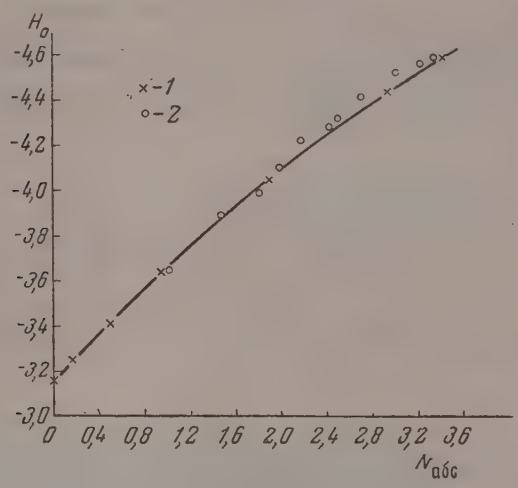


Рис. 3. Зависимость величины функции кислотности растворов HCl в 80% H_3PO_4 от общего содержания хлористого водорода — $N_{абс}$ (моль/1000 *г* растворителя: *1* — экспериментальные точки; *2* — вычисленные значения величины

$$\left(-\lg \frac{a'_{HCl}}{N_{Cl^-}}\right)$$

Уравнение (15) и в этом случае хорошо отражает ход изменения H_0 остом $N_{абс}$, но абсолютные значения H_0, вычисленные по формуле (16), ше экспериментальных примерно на 0,14. При изменении $N_{абс}$ с 0,4 0,8 моль/1000 *г* измеренное $\Delta H_0 = -0{,}055$ (рис. 2), а вычисленное $_0 = -0{,}053$. Несовпадение абсолютных значений, вычисленных змеренных величин H_0 связано, видимо, с тем, что в кислоте с 72,6% $_5$ $F = 1{,}38$, а не единице, как в 80% H_3PO_4.

ВЫВОДЫ

1. Изучена зависимость функции кислотности растворов хлористого орода в 80% H_3PO_4 и в кислоте, содержащей 72,6% P_2O_5, от концентрации растворенного HCl. Найдено, что с ростом концентрации HCl кция кислотности растет.

2. Измерено падение H_0 фосфорной кислоты, содержащей 72,6% $_5$, при растворении в ней пропилена.

3. На примере вычисления H_0 растворов в 80% H_3PO_4 и сравн результатов с данными эксперимента показано, что величина кис ности среды, содержащей несколько кислот, количественно определя отношением активности любой из кислот к своему сопряженному осн нию.

В рассмотренном случае, так же как в системе $HCl—H_2O$ [11], вели

$$F = \frac{f_B}{f_{BH^+} f_{Cl^-}} \approx 1.$$

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступил
17.V.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. H. R. Dittmar, Journ. Amer. Chem. Soc., 52, 2746, 1930.
2. E. L. Whitford, Journ. Amer. Chem. Soc., 47, 953, 1925.
3. W. W. Elliott, D. L. Hammick, Journ. Chem. Soc., 3402, 1951.
4. J. C. D. Brand, Journ. Chem. Soc., 1004, 1950.
5. F. Heilbronner, S. Weber, Helv. Chim. Acta, 32, 1513, 1949
6. L. P. Hammett, A. J. Deyrup, Journ. Amer. Chem. Soc., 54, 1932.
7. L. A. Flexser, L. P. Hammett, A. Dingwall, Journ. A Chem. Soc., 57, 2103, 1935.
8. Handb. Chem. and. Phys., 33 изд. стр. 1694.
9. «Неорганические синтезы», Сб. т. III, ИИЛ, М., 1952, стр. 124.
10. М. И. Винник, Диссертация, ИХФ АН СССР, Москва, 1953.
11. М. И. Винник, Р. И. Круглов, Н. М. Чирков, Журн. физ. хи 30, 827, 1956.
12. С. Г. Энтелис, Н. М. Чирков. Журн. физ. химии, 30, 2568, 19
13. К. С. Тейлор, Физическая химия, т. I, ОНТИ, Л., 1935, стр. 757.
14. Справочник химика, т. III, 1954.

THE EFFECT OF PROPYLENE AND HYDROGEN CHLORIDE ADDITIONS ON THE VALUE FOR THE ACIDITY FUNCTION OF PHOSPHORIC ACID

S. G. Entelis and *N. M. Chirkov*

(*Moscow*)

Summary

A study has been made of the dependence of the acidity function of hydrogen chl solutions in 80% H_3PO_4 and in acid of 72.6% P_2O_5 content on the concentration o solved HCl.The acidity function was found to increase with increasing HCl conce tion.

The fall in the H_0 of phosphoric acid of 72.6% P_2O_5 content with dissolution of propylene has been measured.

It has been shown, as exemplified by calculation of H_0 in HCl solutions of H_2SO_4 and comparison of the results with experimental data, that the value for the ac of a medium containing several acids is quantitatively determined by the ratio o activity of any of the acids to its conjugated base.

In the case examined, as with $HCl—H_2O$ the value of $F \approx 1$.

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ТРИАЛКИЛАЛКОКСИСИЛАНОВ

М. О. Буланин, Б. Н. Долгов, Т. А. Сперанская и Н. П. Харитонов

Получены инфракрасные спектры поглощения в области 3000—450 $см^{-1}$ ледующих триэтилалкоксисиланов: триэтилметоксисилана, триэтилоксисилана, триэтил-*н*-пропоксисилана, триэтил-изопропоксисилана, риэтил-*н*-бутоксисилана, триэтил-2-бутоксисилана, триэтил-*трет*-бутоксилана, триэтил-*н*-пентоксисилана, триэтил-*н*-гексоксисилана, а также риэтилфеноксисилана. Произведена частичная интерпретация спектров.

Работа выполнена на однолучевом двухпризменном инфракрасном спектрофотетре ИКС-6 [1] с призмами LiF, NaCl и KBr. Градуировка производилась по спектрам оглощения газообразных H_2O, NH_3, HCl, HBr, CO, CO_2 и CH_3OH. Для интерполяи между градуировочными точками использовалась формула Фриделя — Маклинни [2]. Ошибка в определении частот составляла $\pm$ 1—3 $см^{-1}$, а в области 1500—00 $см^{-1}$ (призма NaCl) $\pm$ 5 $см^{-1}$; спектральная ширина щели была 3—4 $см^{-1}$. Применлись абсорбционные кюветы разборного типа с окнами из KCl и KBr и прокладми из свинцовой фольги и тефлона (политетрафторэтилена). Методы получения физико-химические постоянные использованных в настоящей работе силанов были убликованы ранее [3]. Все вещества исследовались в жидком состоянии при комтной температуре.

Спектры исследованных силанов получены впервые*. Результаты редставлены в таблице, где собраны волновые числа (в $см^{-1}$)** всех наюдавшихся полос поглощения. Кроме того, для облегчения аналитиеского использования полученных спектров на рис. 1—4 приведены ривые оптической плотности в области 450—1500. Указанные на ринках цифры означают толщины слоев в микронах. Те участки спектра, де поглощение было особенно велико, снимались со слоями, получеными путем раздавливания капли вещества между окошками кюветы. олщина таких слоев могла быть оценена взвешиванием и составляла среднем около 3 μ. Это число следует считать грубо приблизительным. ределы изменения оптической плотности на графиках 0÷1,2.

Общим структурным элементом у всех исследованных алкоксисинов являются группировка $(C_2H_5)_3SiOC$. Можно ожидать, что полосы оглощения, соответствующие колебаниям этой группировки, будут блюдаться в спектрах всех соединений. Действительно, во всех спектрах рисутствуют полосы при 1460, 1416, 1382, 1240, 1010 и 975, которые огут быть отнесены к колебаниям системы $(C_2H_5)_3Si$, так как они устойво наблюдались ранее как в поглощении [5, 6], так и в спектрах комбиционного рассеяния [7—12] молекул с группами C_2H_5—Si. Полосы 60, 1416 и 1382 соответствуют различным деформационным CH колениям этильных групп у кремния, а также алкоксильных радикалов. олоса 1240 относится к деформационным колебаниям SiCH, а полосы 10 и 975 — к валентным C—C колебаниям этильных групп.

---

* Только в работе [4] был приведен без интерпретации спектр газообразного $H_5)_3$ $SiOC_2H_5$ в области 650—1400 $см^{-1}$.

** В дальнейшем волновые числа будут приводиться в $см^{-1}$ без специального азания размерности.

Таблица

Частоты полос поглощения алкоксисиланов $(C_2H_5)_3SiOR$

R=—CH_3	—C_2H_5	n-C_3H_7	i-C_3H_7	n-C_4H_9	2-C_4H_9	m; em-C_4H_9	n-C_5H_{11}	n-C_6H_{13}	—C_6H
				504	495			505	484
					545				532
567	577	576	574	575	575	566	571	578	577
									587
									615
669	669	669	673	669	669	669	669	674	672
							693	704?	690
725	725	728	725	730	725	723	725	725	732
742	736	742	742	742	740	739	740	741	742
					760?				
771	759			777	791			784	759
		808		807	810	814	805	807	
	830	825			825				829
					832				
854	841				844		844	848	
		873	873	873		873	885	874	863
		893		887			896	895	890
				906		912	930		912
946	942		945	947	947	947	943		947
960	960		962	960		960	960	955	961
972	974	975	970	985	974	970	973	974	973
1008	1008	1012	1014	1008	1012	1004	1004	1005	1004
1017	1020			1020		1016	1016	1016	1020
							1049		
	1082	1092	1032	1041	1054	1049	1070	1042	1070
1098	1113	1112		1102	1114	1126	1102	1102	1108
		1151	1132	1123	1134	1172		1152	1154
1187	1163	1163?	1175	1145	1171	1197			1164
	1200					1234	1221	1202	
1241	1241	1241	1241	1242	1241		1241	1236	1241
		1259			1270			1298	1263
	1290			1298	1296				
			1330						
			1354		1319				1332
			1370		1354	1368			1363
1382	1382	1382	1385	1387	1382		1388	1385	1382
	1392	1394				1392			
1416	1417	1417	1417	1417	1417	1417	1416	1417	1409
1460	1463	1466	1460	1461	1460	1460	1463	1462	1454
									1510
									1595
									1848
									1930
									1996
2173						2177	2180	2176	2180
	2194	2197	2201	2197		2203	2201	2201	2204
		2217	2244						
			2292			2272		2233	2241
2424	2445	2424	2430		2430		2430	2434	2430
2468		2468	2462	2473	2473	2468	2473		2468
			2497					2497	
			2509						
			2551	2563	2533				
2622		2614		2617	2614	2614	2632	2613	2614
2641	2644	2642	2639	2650	2653	2643	2646	2639	
		2678		2667	2674			2655	2660
2693	2696	2692	2691	2697	2696		2691	2687	2696
						2760			
			2703			2724	2718		
2738	2736	2739	2739	2746	2744	2741	2742	2743	2742
2830	2763					2843			
		2856	2852	2860	2864	2869	2856	2868	2864

Таблица *(продолжение)*

R=—CH_3	—C_2H_5	n-C_3H_7	i-C_3H_7	n-C_4H_9	2-C_4H_9	*трет*-C_4H_9	n-C_5H_{11}	n-C_6H_{13}	—C_6H_5
2882	2882	2880	2882	2885	2884	2885	2883	2882	2884
2917	2918	2918	2918	2918	2918	2919	2919	2922	2920
2939	2942	2940	2940	2940	2940	2942	2940	2935	2944
2960	2960	2960	2962	2964	2963	2966	2965	2960	2964
			2972			2980			2996
									3010
									3028
									3076
									3098

Валентным Si—C колебаниям можно приписать полосы при 670 и 575 [12—14].

Особый интерес представляет вопрос о частотах алкоксисилановой Si—O—C и силоксановой Si—O—Si групп. По этому поводу в литературе отсутствует единое мнение. В работах [4, 5, 15, 16] и в книге Беллами [17]

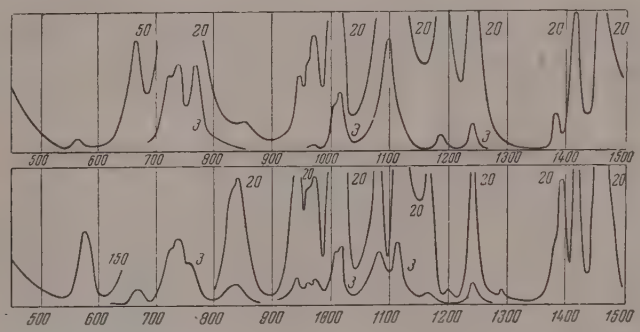


Рис. 1. Спектры поглощения триэтилметоксисилана и триэтилэтоксисилана

валентному SiO колебанию приписывается частота 1090—1020. Одновременно в работах [12, 18—21] этому же колебанию приписывается частота 700—800. Принято считать, что соответствующая полоса в поглощении должна быть весьма интенсивной [17, 5]. Как в той, так и в другой области во всех полученных нами спектрах наблюдаются интенсивные полосы.

Для отождествления полосы SiO валентного колебания мы рассчитали квазиупругую постоянную связи k_{SiO}, применив три различные эмпирические формулы.

Формула Бэджера [22]

$$k \cdot 10^{-5} = 1{,}86\,(r_e - d_{ij})^{-3} \qquad (1)$$

содержит эмпирическую постоянную d_{ij}, для которой в случае связи SiO Бэджер рекомендует значение $d_{ij} = 0{,}90$ Å. Длина r_e связи SiO колеблется в пределах 1,60—1,65 Å [23, 24]. Здесь и в дальнейшем мы пользовались значением $r_e = 1{,}64$ Å, полученным [23] для $Si(OCH_3)_4$. Расчет по формуле (1) дает $k = 4{,}59 \cdot 10^5$ *дин/см*.

Расчет по формуле Гуггенгеймера [25]

$$k \cdot 10^{-5} = 2{,}738\,(Z_i \cdot Z_j)^{0,5}\, r_e^{-2,46}, \qquad (2)$$

где Z_i и Z_j — числа внешних электронов атомов, образующих связь, равные для Si и O соответственно 4 и 6, дает $k = 3{,}98 \cdot 10^5$ *дин/см*.

Весьма точные результаты дает формула Горди [26]

$$k \cdot 10^{-5} = 1{,}67\ N\left(\frac{x_i x_j}{r_e^2}\right)^{3/4} + 0{,}30. \qquad (3$$

Здесь N — порядок связи, а x_i и x_j — электроотрицательности образующих связь атомов. Полагая $x_{Si} = 1{,}8$, $x_0 = 3{,}45$ [26], $N = 1$, получаем $k = 3{,}43 \cdot 10^5$ *дин/см*.

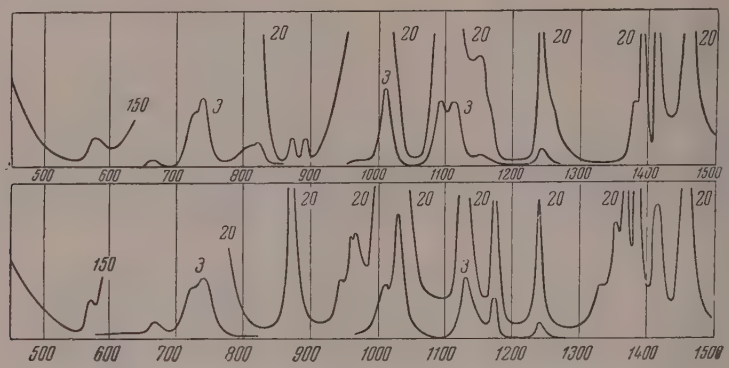


Рис. 2. Спектры поглощения триэтил-*н*-пропоксисилана и триэтилизопропоксисилана

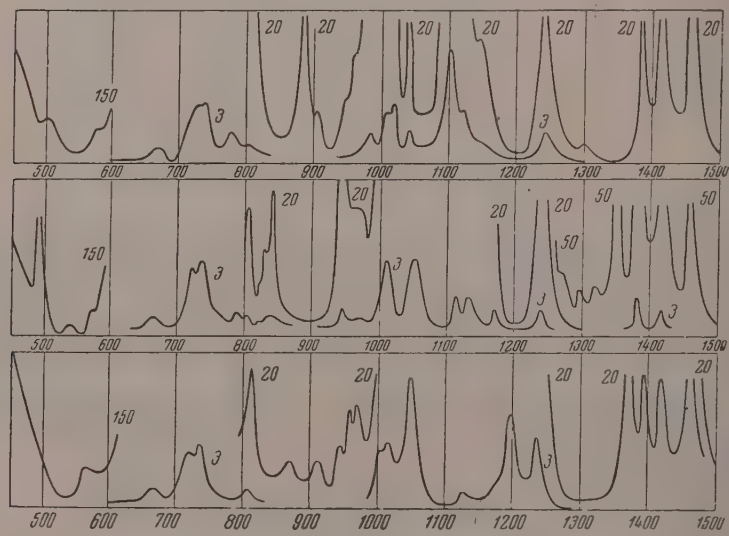


Рис. 3. Спектры поглощения триэтил-*н*-бутоксисилана, триэтил-2-бутоксисилана и триэтил-*трет*-бутоксисилана

Можно считать, таким образом, что квазиупругая постоянная SiO связи равна приблизительно $4 \cdot 10^5$ *дин/см*. Значение $5 \cdot 10^5$ *дин/см*, приводимое в работе [15], по-видимому, завышено *.

* Игуши [27] принимал значение $k = 3{,}7 \cdot 10^5$ *дин/см*.

У алкоксисилановой группировки, которую можно рассматривать как нелинейную трехатомную молекулу, существуют два валентных (ν_1 и ν_3 в обозначениях, принятых для трехатомных молекул; $\nu_3 > \nu_1$) и одно деформационное (ν_2) колебания. Вследствие большой разницы в массах углерода и кремния в колебании ν_3 должна принимать участие преимущественно связь CO, а в колебании ν_1 — преимущественно связь SiO. Мы вычислили в приближении валентных сил частоты колебаний алкоксисилановой группировки, используя таблицу кинематических коэффициентов [28]. При расчете полагалось, что $r_{CO} = 1{,}42$ Å, $r_{SiO} = 1{,}64$ Å, $\gamma(< SiOC) = 113°$ [23], $k_{CO} = 4{,}5 \cdot 10^5$ *дин/см*, $k_{SiO} = 4 \cdot 10^5$ *дин/см*, $k\gamma = 0{,}8 \cdot 10^5$ *дин/см* [28]. Расчет дал ν_3(CO) = 1070 *см*$^{-1}$, ν_1(SiO) = 820 *см*$^{-1}$, ν_2(C — O — Si) = 420 *см*$^{-1}$.

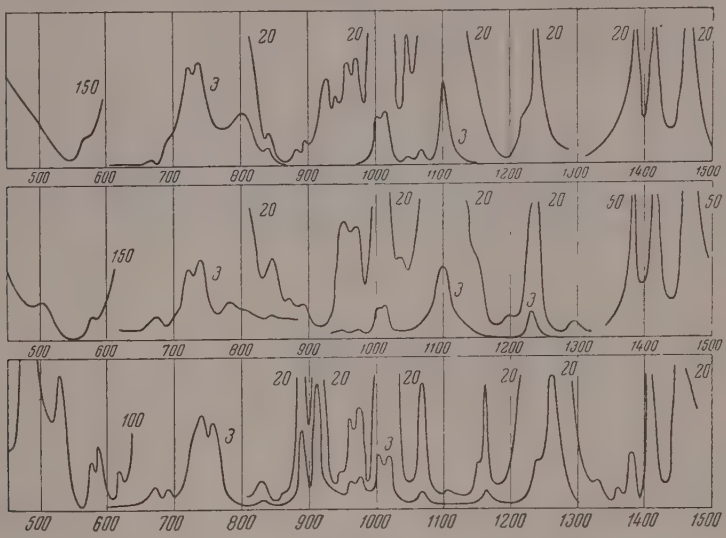


Рис. 4. Спектры поглощения триэтил-*н*-пентоксисилана, триэтил-*н*-гексоксисилана и триэтилфеноксисилана

Таким образом отождествление частот в области 1090—1020, как относящихся к валентному SiO колебанию, представляется маловероятным. Гораздо правдоподобнее такая интерпретация для области 700—800 *см*$^{-1}$. В этой последней у всех исследованных нами алкоксисиланов имеется очень интенсивная сложная полоса с максимумом при ~ 740. Налагающиеся на нее полосы, возможно, соответствуют внутренним степеням свободы этильных групп у кремния. Интенсивные полосы, наблюдающиеся между 1000 и 1100, относятся к валентным CO колебаниям. Вследствие нехарактеристичности этого колебания частоты их сильно меняются от соединения к соединению. У триэтилфеноксисилана соответствующая полоса находится при 1263. Полоса деформационного колебания ν_2 лежит за пределами области, доступной на нашем приборе.

В области CH валентных колебаний во всех спектрах имеются четыре интенсивные полосы при 2882, 2918, 2940 и 2960. Полосы 2882 и 2940 относятся к симметричным и антисимметричным колебаниям CH_2 групп; полосы 2918 и 2960 — к симметричным и вырожденным колебаниям CH_3 групп. Полосы в интервале 2100—2750 очень слабы и являются, безусловно, составными и обертонами. Р. Ш. Малкович и В. А. Колесова [7] наблюдал в спектрах силанов, у которых с атомом кремния связано не менее

двух алифатических радикалов и в молекулах которых отсутствует связь Si—Hal, линию при 2730. Возможно, что у нас ей соответствует слабая полоса при 2740.

Характерные особенности в спектрах отдельных соединений нетрудно связать с колебаниями их алк-(ар)оксильных радикалов, пользуясь таблицами Беллами [17].

Например, со скелетными колебаниями группы $>C(CH_3)_2$ связаны полосы 1175 и 1132 у триэтилизопропоксисилана, с СН деформационными колебаниями — полоса 1370.

У триэтил-*трет*-бутоксисилана полоса 1368 характерна для СН деформационных колебаний группировки—$C(CH_3)_3$. К ее скелетным колебаниям относятся сильные полосы 1197 и 1234. Последняя, по-видимому, маскирует имеющуюся во всех спектрах полосу 1241.

У триэтилфеноксисилана в области СН валентных колебаний имеются полосы 3028, 3076 и 3098, постоянно наблюдаемые в спектрах монозамещенных ароматических соединений. То же касается и области 1800—2000. Полосы 1595, 1510, 1163, 829, 618 относятся к колебаниям кольца, полосы 759 и 690 — к неплоским СН деформационным колебаниям.

Настоящая работа выполнена в лаборатории спектроскопии ЛГУ, руководимой проф. В. М. Чулановским, которому авторы выражают глубокую благодарность за обсуждение результатов и просмотр рукописи. Авторы признательны В. Н. Перфильевой, оказавшей большую помощь при подготовке рукописи к печати.

ВЫВОДЫ

1. Получены инфракрасные спектры поглощения в области 3000—450 *см*$^{-1}$ десяти триалкилалкоксисиланов.

2. При помощи эмпирических формул Бэджера, Гуггенгеймера и Горди произведена оценка силовой постоянной SiO связи: $k \approx 4 \cdot 10^5$ *дин/см*.

3. Отождествлены полосы, связанные с колебаниями группировки $(C_2H_5)_3$ SiOC.

Академия наук СССР
Институт химии силикатов

Поступила
18.V.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Смирнова, Изв. АН СССР, сер. физ. **19**, 52, 1955.
2. A. D. Downie, M. C. Magoon, T. Purcell, B. Crawford, Journ. Opt. Soc. Amer., **43**, 941, 1953.
3. Б. Н. Долгов, Н. П. Харитонов, М. Г. Воронков, Журн. общ. химии, **24**, 1178, 1954.
4. I. Simon, H. O. McMahon, Journ. Chem. Phys., **20**, 905, 1952.
5. C. W. Young, P. C. Servais, C. C. Currie, M. J. Hunter, Journ. Amer. Chem. Soc., **70**, 3758, 1948.
6. S. Kay, S. Tannenbaum, Journ. Org. Chem., **18**, 1750, 1953.
7. Р. Ш. Малкович, В. А. Колесова, Журн. физ. химии, **28**, 926, 1954.
8. В. А. Колесова, Э. В. Кухарская, Д. Н. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 294, 1953.
9. М. В. Волькенштейн, Е. И. Покровский, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 177, 1953.
10. L. Savidan, Bull. Soc. chim. France, № 4, 411, 1953.
11. Ю. П. Егоров, П. А. Бажулин, ДАН, **88**, 647, 1953.
12. R. Ulbrich, Zs. Naturfor., **9b**, 380, 1954.
13. T. Shimanouchi, I. Tsuchiya, Y. Mikawa, Journ. Chem. Phys., **18**, 1306, 1950.
14. D. H. Rank, B. D. Saksena, E. R. Shill. Disc. Farad. Soc., № 9, 187, 1950.
15. N. Wright, M. J. Hunter, Journ. Amer. Chem. Soc., **69**, 803, 1947.
16. R. E. Richards, H. W. Thompson, Journ. Chem. Soc., 124, 1949.
17. L. J. Bellamy, The Infra-Red Spectra of Complex Molecules, N. Y., 1954.
18. H. Murata, Journ. Chem. Phys., **20**, 347, 1952.
19. J. Goubeau, H. Behr, Zs. anorg. Chem., **272**, 2, 1953.

0. J. Goubeau, Warncke, Zs. anorg. Chem., 259, 233, 1949.
1. A. A. V. Stuart, C. la Lau, H. Breederveld, Rec. des trav. chim. des Pays-Bas, 74, 747, 1955.
2. R. M. Badger, Journ. Chem. Phys., 3, 710, 1935.
3. K. Iamasaki, A. Kotera, M. Yokoi, Y. Ueda, Journ. Chem. Phys., 18, 1414, 1950.
4. J. V. Smith, Acta cryst., 7, 479, 1954.
5. K. M. Guggenheimer, Disc. Farad. Soc., № 9, 221, 1950.
6. W. Gordy, Journ. Chem. Phys., 14, 305, 1946.
7. K. Jguchi, Journ. Chem. Phys., 22, 1937, 1954.
8. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. I, М—Л., 1949.

THE INFRA-RED ABSORPTION SPECTRA OF TRIALKYLALKOXYSILANES

M. O. Bulanin, B. N. Dolgov, T. A. Speranskaya, N. P. Kharitonov

(*Leningrad*)

Summary

Infra-red absorption spectra in the region 3000—450 cm^{-1} of ten organosilicon hers have been obtained for the first time. Assignments were made of the bands asso-ated with vibration of the $(C_2H_5)_3$ SiOC group. The stretching force constant estimated means of the empirical equations of Badger, Guggenheimer and Gordy was found to about 4.10^5 *dyne/cm*.

О МЕХАНИЗМЕ ТЕКУЧЕСТИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

В. А. Каргин и Т. И. Соголова

Обычно течение полимеров, т. е. процесс перемещения цепных молеку относительно друг друга, происходит в том случае, когда в полимера отсутствуют сплошные сетки. Хорошо известно, что образовани структурных сеток приводит к прекращению растворимости и теку чести.

Однако мы часто сталкиваемся с полимерами, в которых явлени структурирования протекают чрезвычайно легко (хлорсодержащие по лимеры и большинство синтетических каучуков), и вместе с тем полимер несомненно обнаруживают явление текучести, ибо вся переработка и основана на осуществлении больших и необратимых деформаций. Поэтом задачей настоящего исследования и являлось детальное изучение текучест полимера, легко образующего структурные сетки. В качестве объекта бы взят поливинилхлорид (ПВХ)

Для изучения текучести ПВХ вначале был применен общепринятый термомех нический метод исследования, описанный в работах [1—3]. Кроме того, производили аналогичные измерения при помощи индикатора, помещенного в термостат.

В этом случае деформация сжатия осуществлялась при помощи пуансона индик тора, что позволило воздействовать на образец с бо́льшими силами.

Применение этих двух методов дало возможность измерить деформации одн осного сжатия, развивавшегося за 10 сек. под действием постоянного напряжен от 0,07 до 17 *кг/см*² в интервале температур 20—100°С. (Длительность опытов всем интервале температур вследствие необходимости термостатирования составля от 1 ч. 30 м. до 3 час.)

В качестве объектов для исследования были взяты четыре партии нестабили рованного ПВХ (I, II, III и IV) и одна партия стабилизированного ПВХ V. При денные вязкости* растворов ПВХ при 25°С были соответственно равны 1,47; 1,2 0,90; 1,00 и 0,94.

При анализе данных, полученных при помощи обычного термомеханического м тода исследования, обнаружилось, что в процессе самих измерений свойства ПВХ зн чительно изменяются.

Изучение большого количества различных образцов ПВХ показало, что их д формации полностью обратимы, а обнаруженные необратимые деформации связа со структурированием образцов, заметно происходящим при повышенных темпер турах уже за время измерения. При этом образцы частично или полностью теряют р творимость. Следовательно, проявляющиеся при высоких температурах больш необратимые деформации обусловлены не истинной текучестью ПВХ, а дальнейшим р мягчением полимера, сохраняющего высокоэластическое состояние.

Кроме того, появление больших деформаций может быть связано с развитием п цесса порообразования.

Поскольку нам не удалось обнаружить истинной текучести ПВХ под влияни напряжений порядка 3 *кг/см*² [4], мы провели ряд термомеханических исследований п помощи индикатора, в котором образцы деформировались при напряжениях 17 *кг/см*².

Исследование ряда образцов ПВХ в этих условиях также показа (табл. 1), что развиваемые деформации являются высокоэластически (восстанавливаемость исходной формы проверялась повторным п гревом образцов в свободном состоянии без груза). Необратимые деф

---

* Приведенные вязкости во всех случаях (кроме специально оговоренных) оп делялись для растворов в циклогексаноне при концентрации 0,25 *г* ПВХ в 100 раствора.

ции обнаруживались лишь тогда, когда в деформированных образцах текали интенсивные процессы структурообразования.

Таким образом и при этих условиях эксперимента также не удалось аружить истинную текучесть ПВХ. Стало очевидным, что опыты по чению текучести ПВХ следует проводить в условиях, при которых спечивался бы быстрый прогрев имера, так как предполагали, при быстром прогреве процесс инного течения, т. е. перемещецепных молекул относительно г друга, будет предшествовать витию химических реакций и азованию пространственных зей.

В связи с этим были проведены тковременные опыты по деформии растяжения тонких пленок ПВХ (толщиной 30—50 μ) продолтельностью 30—60 сек. при —170° С. Пленки приготовлялись из раствора в дихлорэтане высушивались в высоком вакуе. Затем в виде полосок или аток заправлялись в свинцовые имы и под действием различных рузок растягивались в изотерческих условиях в горячей фосной кислоте. Тонкие поливихлоридные пленки быстро прогались и за несколько десятков нд растягивались на 500—600% (табл. 2). Оказалось, что при посслющем прогреве в свободном состоянии пленки сокращались до одных размеров.

Таблица 1

Обратимость деформации сжатия при различных температурах и напряжениях

№ партии	Максимальная температура опыта, °С	Напряжение сжатия, кг/см²	Обратимость деформации
V	160	2,5	Есть
I	160	2,5	»
I с 3% стеарата свинца	160	2,5	»
I с 3% стеарата свинца	180	2,5	Нет*
V	174	6,8	»
V	180	8,2	»
V	187	16,8	»

* Все необратимые деформации обнаруживаются лишь тогда, когда образцы изменяют свои свойства (становятся частично или полностью нерастворимыми).

Таблица 2

братимость деформаций растяжения (166°С)

ьное яжение кг/см²	Продолжительность опыта, сек.	Полная деформация, %	Остаточная деформация, %
,2	30	330	0
3	30	400	0
4	30	530	0
8	60	600	0

Таким образом несмотря на большое число различных опытов в широком интервале температур и сил, истинную текучесть ПВХ обнаружить не удалось. Удалось экспериментально показать, что прогрев ПВХ в H_3PO_4 в течение 40 сек. уже приводит к образованию сетчатых структур, возникающих в тем большей степени, чем выше температура опыта. На рис. 1 показаны сравнительные данные по деформации тонких пленок ПВХ при 70° С, исходных и находившихся 40 сек. в H_3PO_4 при различных температурах. Из рис. 1 видно, что повышение температуры прогрева ок повышает их жесткость и понижает деформируемость. Интересно, все эти пленки хорошо растворимы. По-видимому, при таких услоі прогрева структурирование в первую очередь происходит за счет ей нехимического характера.

ледует заметить, что прогрев пленок в течение 30 мин. на воздухе, при 100 °С, приводит к заметному изменению механических свойств зцов. Снижается их деформируемость и увеличивается прочность. акое изменение механических свойств пленок, очевидно, связано оцессом структурообразования. Поскольку в ПВХ нам все же не ось обнаружить истинную текучесть, даже при очень быстро про-

текающих процессах деформации образцов, мы провели ряд опыто пластифицированными образцами. К 2%-ному раствору ПВХ в дихлорэт прибавляли диоктилфталат различных концентраций от 10 до 75 час по весу на 100 частей ПВХ.

Из полученных растворов приготовлялись пленки в термостате 40° С. Готовые пленки досушивались в высоком вакууме. Часть образ деформировалась на динамометре при 100° С до 800%, а другая ча пленок изотермически деформировалась в растворе фосфорной кисл

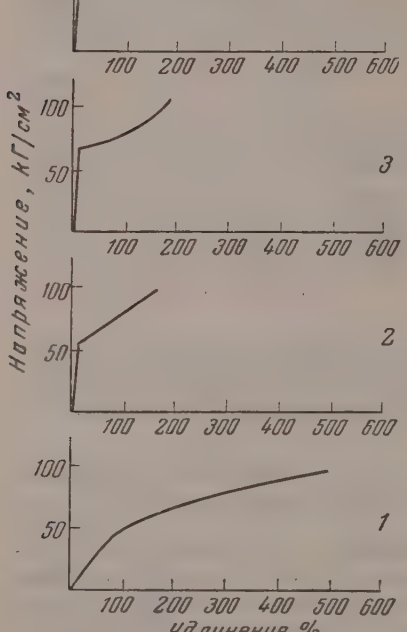


Рис. 1. Влияние кратковременного прогрева тонких пленок ПВХ на форму графика напряжение — удлинение (растяжение при 70°С). *1* — исходный ПВХ; *2*, *3* и *4* — ПВХ, прогретый соответственно при 175, 185 и 195°С

под действием различных нагрузо при различных температурах. За пленки разгружались и свобо сокращались в H_3PO_4 при 180

Оказалось, что исходные плен а также содержавшие на 100 весо частей ПВХ 10, 20, 30 и даже 40 совых частей пластификаторов, об руживают полную обратимость деф маций. Лишь пленки, содержав выше 50 весовых частей пластифи тора, обнаруживали истинную о точную деформацию. Эти факты ходятся в полном соответствии с д ными, полученными в работе [5 которой показано, что при пла фикации ПВХ дибутилфталатом ист ная текучесть (при измерении о осного сжатия на динамометричес весах) отсутствует у всех обра ПВХ, содержащих менее 50% пл тификатора, т. е. менее 100 весо частей дибутилфталата в 100 ве вых частях ПВХ*.

Кроме того, при исследова упругих свойств пластифициро ного диоктилфталатом поливин хлорида [6] было показано, что тем ратура текучести непластифици ванного поливинилхлорида дол быть выше 200°, т. е. выше тем ратуры начала химического расп этого полимера.

Итак, истинную текучесть в ходном ПВХ, а также в ПВХ, сод жащем до 40 весовых частей плас фикатора, в условиях наших лабо торных исследований обнаружить не удалось.

Однако многие образцы, которые после термомеханических исс дований становились частично или полностью нерастворимыми, мо быть перепрессованы при 160° С воздействием давлений поря 100 *кг/см²*.

Следует также заметить, что при технологической переработке П может хорошо вальцеваться и формоваться, что, несомненно, связа с проявлением текучести этого полимера. Известно, что ряд изделий ПВХ получается методом ударного прессования, при котором нагрет

* Естественно, что различие типов деформации (у нас значительное растяжен в [5] — сжатие) привело к некоторому сдвигу значений концентрации, при котор возникает течение.

о высоких температур полимер хорошо формуется при мгновенном воз-ействии больших сил (удара). Давление, развивающееся в полимере, ри этом равно 800—1000 *кг/см²*.

Обнаруженное противоречие между полученными в лабораторных словиях данными об отсутствии текучести поливинилхлорида и наличием екучести этого полимера при производственных процессах переработки, ребует объяснения. При вальцевании или прессовании возникают слож-ые деформации сдвига, растяже-ия и сжатия, в которых разви-аются весьма большие величины апряжений. Очевидно, что поли-инилхлорид, не способный к те-ению при относительно слабых оздействиях, оказывается текучим ри действии больших сил и высо-их температур. Следовательно, ажучесть поливинилхлорида имеет обычный характер.

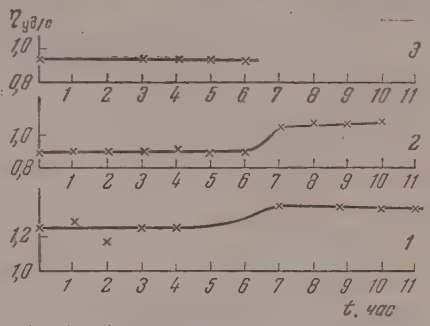


Рис. 2. Приведенная вязкость растворов ПВХ, вальцованного различное время при 180°С. *1* — ПВХ II, *2*—ПВХ III, *3*—ПВХ V

В связи с этим были проведены ыты, в которых сравнивались войства вальцованного при 180° оливинилхлорида со свойствами ого же полимера, подвергнутого олько прогреву при 180° в тече-ие того же времени. Оказалось, то (табл. 3) при прогревании образцов различных партий поливинил-лорида уже через час утрачивалась их растворимость (многие образцы ряли растворимость уже через 40 мин. прогрева). Образцы же, под-ергавшиеся даже более длительному совместному механическому и епловому воздействию (вальцеванию), оставались растворимыми (табл. 4)

Поскольку при вальцевании, несмотря на структурирующее действие рогрева, пленки поливинилхлорида остаются растворимыми и способ-ыми к формованию, очевидно, что сильное механическое воздействие ызывает в поливинилхлориде деструктивные процессы.

Таблица 3

Растворимость различных партий ПВХ, предварительно прогретых при 180°С

Продолжительность прогрева, мин.	Партии ПВХ				
	I	II	III	IV	V
10	Раств.	Раств.	Раств.	Раств.	Раств.
40	»	Нераств.	Частично нераств.	Частично нераств.	Частично нераств.
60	Частично нераств.	»	Нераств.	Нераств.	Нераств.
90	Нераств.	»	»	»	»

Для оценки этих деструктивных процессов было существенным вы-снить, как изменяется молекулярный вес поливинилхлорида во время альцевания. Учитывая, что до сих пор не найдена пригодная для всех ипов поливинилхлорида связь между вязкостями их растворов и молеку-ярными весами, мы сравнивали приведенные вязкости растворов валь-ованных поливинилхлоридов. В качестве растворителя применялся иклогексанон.

Таблица 4

Растворимость различных партий ПВХ, предварительно подвергнутых совместно тепловому и механическому воздействию, (Температура вальцевания 180°С)

Продолжительность механического и теплового воздействий, в час.	Партии ПВХ					Продолжительность механического и теплового воздействий, в час.	Партии ПВХ				
	I	II	III	IV	V		I	II	III	IV	V
1	Раств.	Раств.	Раств.	Раств.	Раств.	7	Раств.	Раств.	Раств.	Раств.	Раст
2	»	»	»	»	»						Не-
3	»	»	»	»	»	8	»	»	»	—	раст
4	»	»	»	»	»		Не-				
5	»	»	»	»	»	9	раств.	»	»	—	
6	»	»	»	»	»		—	»	»	—	
						10		Частично не-			
						11	—	раств.			
						12	—	Не- раств.	—	—	

Оказалось, что, в первые несколько часов вальцевания приведенна вязкость практически не изменяется; более длительное вальцевание вы зывает ее повышение (рис. 2).

Отсюда следует, что в то время как прогревание поливинилхлорид приводит к его структурированию, вальцевание в течение длительно времени не изменяет ни растворимость поливинилхлорида, ни приведе ную вязкость его растворов. Следовательно, при вальцевании, являя щемся совместным воздействием на полимер тепла и больших механи ческих сил, процесс структурирования компенсируется процессом дес рукции.

На основании сопоставления приведенных выше данных можно сделат вывод о том, что течение поливинилхлорида осуществляется не за сч взаимного перемещения химически неизмененных больших молекул (ка например, в случае медленного течения полиизобутилена, развивающегос при воздействии малых сил), а за счет вызываемых большими силам разрывов цепных молекул или образованных ими пространственны структур. В результате процесса деструкции возникает возможность н обратимого перемещения отдельных, ранее взаимно связанных, элементо структуры, т. е. течения полимера. Однако поскольку, как было пока зано выше, процесс деструкции компенсируется процессом структур рования, поливинилхлорид способен к течению только в момент возде ствия больших сил.

Таким образом можно сделать вывод, что течение поливинилхлорид имеет деструктивно-рекомбинационный характер и протекает лишь пр действии больших механических сил. По-видимому, подобного ро явления наблюдаются во всех случаях механической переработки структ рирующихся полимеров. Возможно, что значительная часть процесс переработки полимеров осуществляется по обнаруженному нами дл поливинилхлорида механизму течения, которое мы предлагаем назва «химическим течением» *.

Подтверждением деструктивно-рекомбинационного характера теку чести ПВХ могут являться опыты, в которых осуществлялось вальц вание при различных температурах.

Таким методом в значительном интервале температур были исследован свойства ПВХ, подвергавшегося воздействию больших сил. Измерен

* Такое обозначение отмечает существенную особенность течения, развивающ гося вследствие непрерывного разрушения и рекомбинации химических связей в пр странственно-структурированном полимере, не способном к обычному течению.

приведенных вязкостей растворов ПВХ, вальцевавшихся различное время при разных температурах, показало, что при пониженных температурах (100—120°С), несмотря на продолжительное время вальцевания, преобладают деструктивные процессы, при более высоких температурах (160—180° С) начинают преобладать процессы структурообразования. Существует промежуточная температурная область (150° С), где сравнительно быстро устанавливается равновесие между процессом деструкции и структурирования* (рис. 3).

Поскольку мы наблюдали, что прогрев при 180° С ПВХ в термостате, в отсутствие механического воздействия, приводит к его структурированию, были проведены опыты, в которых изучалось влияние малых добавок ингибитора. Оказалось, что введение динафтилметана, гидрохинона, дифенантрилметана, действительно предотвращает процесс структурообразования, и полимер сохраняет растворимость даже при длительном прогреве в термостате (табл. 5)

Следовательно, введение малых добавок ингибиторов должно оказывать существенное влияние на текучесть ПВХ и других сетчатых полимеров при действии больших сил и повышенных температур.

Представляло также интерес оценить возможность восстановления растворимости пространственно-структурированного полимера путем вальцевания. С этой целью нагреванием при 180° С в термостате, а также при длительном вальцевании были получены два образца нерастворимого ПВХ.

Оказалось, что смешение на вальцах при 180° С термически структурированного ПВХ II со свежим исходным ПВХ II в соотношении 3:1 приводит уже через 3 мин. к образованию однородного растворимого полимера (табл. 6). Способность сетчатого нерастворимого полимера в условиях механической переработки превращаться в растворимый полимер несомненно подтверждает сделанный нами ранее вывод о том, что теку-

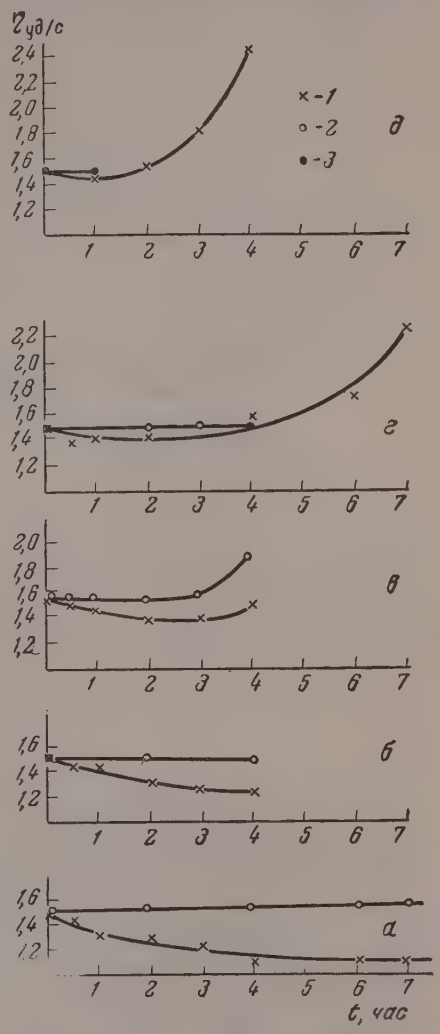


Рис. 3. Влияние длительности вальцевания и прогрева ПВХ на приведенную вязкость его раствора в циклогексаноне (0,5 *г* на 100 *мл* раствора): *а*—при 100°; *б*—при 120°, *в*—при 150°, *г*—при 160° и *д*—при 180°С. *1*—вальцевание при указанной температуре, *2* — прогрев без вальцевания; *3* — появление частичной нерастворимости при прогреве

* Для разных партий ПВХ эта температурная область и длительность сохранения стабильности при вальцевании оказываются различными, что должно быть связано с тонкими различиями в составе примесей, влияющих на радикальные процессы.

Таблица 5

Влияние ингибиторов на растворимость ПВХ II, прогретого при 180°С различное время

Наименование образца	% нерастворимой части		
	10 мин.	40 мин.	1 ч. 30 м.
ПВХ исходный	0,23	0,61	Нераств. осадок
ПВХ с добавлением 5% динафтилметана	Растворим полностью	0,02	0,1
ПВХ с добавлением 5% гидрохинона	0,16	—	0,24
ПВХ с добавлением 5% дифенантрилметана	0,14	—	0,46

Таблица 6

Получение растворимого ПВХ при смешении на вальцах различных количеств структурированного и исходного растворимого ПВХ II

Количество нерастворимого ПВХ добавленного к растворимому ПВХ, в вес. частях на 100 вес. частей	Продолжительность вальцевания	Растворимость	$\eta_{уд/с}$ ПВХ после смешения
Нерастворимый ПВХ получался нагреванием в термостате при 180 °С в течение 50 мин.			
50	1 час	Хорошая	—
100	30 мин.	»	1,20
150	30 »	»	1,20
300	30 »	»	1,20
Нерастворимый ПВХ получался нагреванием в термостате при 180 °С в течение 1 ч. 30 м.			
50	30 мин.	Хорошая	1,20
100	30 »	»	—

честь ПВХ связана с разрушением и рекомбинацией сетчатых, разветв ленных и линейных молекул такого полимера*.

Аналогичная картина получается при применении структурирован ного длительным вальцеванием ПВХ I. Однако в этом случае струк турированный полимер однородно смешивался со своим исходным поли мером только при значительно меньших дозировках (табл. 7)

Следовательно, структурированные полимеры, полученные в разны условиях, обладают различными механическими и химическими свойст вами.

Следует заметить, что для каждой партии через сравнительно коротки промежуток времени вальцевания устанавливаются одинаковые значени $\eta_{уд}/с$. Это свидетельствует о том, что при механическом воздействии про исходит перераспределение связей и быстро устанавливается равновесие

Однако полученные таким способом ПВХ отличались от исходны тем, что после двухнедельного хранения они вновь теряли способност к растворению. Исходные партии ПВХ способны были растворятьс и после более значительного времени хранения.

В связи с изложенными данными необходимо отметить, что возникно вению химической текучести, по-видимому, наиболее благоприятствуе высокоэластическое состояние полимера. Действительно, полимеры, нахо дящиеся в высокоэластическом состоянии, при переработке значительн деформируются. Развитие больших деформаций приводит к увеличени неоднородности напряженного состояния. При этом, естественно, про

* Подобного же рода процессы были наблюдены также и для резин [7].

одят разрывы цепных молекул, облегчающие возможность переработки имера вследствие снижения молекулярного веса. Одновременно возкают новые пространственные структуры, затрудняющие переработку. процессы деструкции и структурирования полимера вызывают перывное изменение его свойств при воздействии больших сил и высоких ператур.

Таблица 7

Получение растворимого ПВХ при смешении на вальцах различных количеств структурированного и исходного растворимого ПВХ I. Нерастворимый ПВХ получался длительным вальцеванием при 180 °С

Количество нерастворимого ПВХ, добавленного к растворимому ПВХ, в вес. частях на 100 вес. частей	Продолжительность вальцевания при 180°С	Растворимость	$\eta_{уд/с}$ ПВХ после смешения
10	1 час.	Хорошая	1,52
20	1 »	»	1,51
50	1 »	»	1,53
200	1 »	Нераств.	—
200	2 часа	»	—
200	3 »	»	—
200	4 »	»	—

По-видимому, после того как в полимере исчерпается возможность явления высокоэластических свойств, его переработка без добавия свежего полимера происходить уже не может, так как он просто пко разламывается и химические процессы перестают играть заметную ь. Следовательно, отличие в поведении нерастворимых ПВХ, полученс в различных условиях, вероятно, связано с густотой образующихся странственных связей.

ВЫВОДЫ

1. Поскольку известно, что структурирование поливинилхлорида 9] тесно связано с его окислением, развивающимся по цепному механму, процесс деструкции при воздействии больших сил, неизбежно водящий к образованию свободных радикалов, должен существенно ять на протекание окислительных процессов. Поэтому процесс химикого течения есть сопряженный процесс механической деструкции окисления.

2. Образующиеся при механических воздействиях свободные радиы должны реагировать с другими полимерными молекулами, образуя ветвленные структуры. Следствием этого процесса должно быть покение текучести полимера.

3. При вальцевании полимера в определенных пределах может усталиваться равновесие между процессами механической деструкции структурирования, обусловленного взаимодействием образующихся бодных радикалов с цепными молекулами, а также протеканием кислительных процессов.

4. Процесс переработки поливинилхлорида должен быть очень чувительен к примесям, способным ингибировать или инициировать цепс процессы окисления. Введение таких добавок нарушает равновесие кду процессами структурирования и деструкции и, следовательно, яет на процесс химического течения. Ингибиторы смещают равноие в сторону деструкции, т. е. способствуют развитию химического ения. Введение же веществ, являющихся источником свободных цикалов, инициирует окислительные процессы и, следовательно, ижает химическую текучесть.

5. Обнаруженное явление химической текучести поливинилхлори имеет, по-видимому, более общий характер и свойственно всем система в которых могут развиваться сопряженные процессы деструктивно-р комбинационного характера.

6. От представлений об обычной текучести, как о необходимой пре посылке для перерабатываемости полимеров, следует перейти к бол широкому понятию текучести, включающему в себя химическую тек честь, обусловленную разрывом и рекомбинацией цепных молеку

В явлении химической текучести самым существенным является т что в этом процессе возможно не только разрушение, разветвление пол мера, т. е. его порча, но и восстановление свойств полимера в процес формования.

7. Осуществление химической текучести при одновременной добав ингибирующих веществ и мономеров открывает широкие возможнос изменения молекулярного веса, разветвленности и пространственно структурирования полимеров.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
26.V.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин и Т. И. Соголова, Журн. физ. химии, 23, 530, 19
2. В. А. Каргин и Ю. М. Малинский, ДАН 72, 725, 1950.
3. В. А. Каргин и М. Н. Штединг, Журн. хим. пром., 3, 137, 1955.
4. В. А. Каргин и Т. И. Соголова, ДАН, 108, 662, 1956.
5. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский и Л. З. Роговина, Ко Журн., 29, 142, 1957.
6. A. T. Walter, Journ. of. Pol.-Sci., 13, 207, 1954.
7. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. Л. Слонимский Е. В. Резцова, Журн. физ. химии, 30, 1903, 1956.
8. E. I. Arlman, Journ. of. Pol. Sci, 12, 543, 1954.
9. E. I. Arlman, Journ. of Pol. Sci., 12, 547, 1954.

ON THE FLOW MECHANISM OF POLYVINYL CHLORIDE

V. A. Kargin and *T. I. Sogolova*

(*Moscow*)

Summary

Polymers in which the molekuler chains are bounded in netvork are incapable flow. They may do so only under the action of stresses sufficiently large to rupture polymer chains and destroy the network.

The breaking up process in the polymers is opposed by a structuralizing effect to free radicals formed during the disruption of the polymer chains.

This type of flow accomplished through break down and recombination of polyn networks we have termed „chemical flow".

СОРБЦИЯ ПАРОВ МЕТИЛОВОГО СПИРТА В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР НА ДЕГИДРАТИРУЮЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

И. В. Смирнова, К. В. Топчиева и В. С. Юнгман

Изучая адсорбцию паров ряда спиртов на силикагеле при 35° С Джиани и Гангули [1] обнаружили, что спирты адсорбируются иначе, чем исследованные авторами эфиры и кетоны. Объясняя эту аномалию в поведении спиртов, авторы высказали предположение, что адсорбент образует со спиртом подобное алкоголятам непрочное химическое соединение, процесс образования которого напоминает гидратацию солей. Дальнейшие исследования Джиани [2] по адсорбции паров этилового спирта на силикагелях показали, что при 35° С необратимо адсорбировалось около 2% спирта. Это количество не могло быть откачано, даже в лучшем вакууме при высоких температурах. Однако Джиани не связывал этот результат со своей предыдущей работой, а приписывал необратимость адсорбции недостаточно чистому промыванию геля.

Явление необратимой адсорбции паров метилового спирта было впервые обосновано для силикагелей различной структуры О. М. Джигит, А. В. Киселевым, Л. Н. Микос-Авгуль и К. Д. Щербаковой [3, 4]. Авторы объяснили необратимость адсорбции образованием поверхностных эфиров в результате постепенного взаимодействия избытка паров метилового спирта с гидроксильными группами силикагеля.

Косвенным подтверждением правильности этой схемы послужило восстановление первоначальной адсорбционной способности силикагеля после выдерживания его в насыщенных парах воды, когда, вероятно, происходил гидролиз поверхностного эфира, и последующей откачки.

К. В. Топчиева и А. П. Баллод [5] исследовали необратимость адсорбции паров метилового спирта не только на силикагеле, но и на синтетических алюмосиликатах состава 30% Al_2O_3 70% SiO_2, а также на исходной окиси алюминия. Количества необратимо связанного этими адсорбентами метилового спирта при 20° С и $p/p_s=0{,}73\cdot10^{-3}$ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Адсорбент	S, $\frac{м^2}{г}$	Хемосорбция, $\frac{ммоль}{г}$	Заполнение поверхности хемосорбированным CH_3OH, %
Алюмогель средней пористости	255	0,40	23
Алюмосиликат 30% Al_2O_3 70% SiO_2	500 [6]	0,58	17
Силикагель крупнопористый	530	0,40	11

Исследованием степени оводнения исходного абсолютного метилового спирта после снятия изотерм адсорбции и десорбции К. В. Топчиева и А. П. Баллод показали, что образование поверхностного эфира при контакте метилового спирта с гидроксильными группами поверхности катализатора идет с выделением воды: $K—OH+CH_3OH \rightarrow K—OCH_3+H_2O$, где K—OH — катализатор.

Анализом десорбированных продуктов ими установлено, что удаление в вакууме необратимо связанного метилового спирта и возрождение при этом поверхности адсорбентов связано с разложением поверхностного соединения при высокой температуре.

Образование поверхностных химических соединений типа эфира при адсорбции на силикагеле и алюмосиликагеле метилового и этилового спиртов было доказано также методом инфракрасной спектроскопии [7, 8]. Таким образом существование химических поверхностных соединений спиртов с алюмосиликатами и исходными окислами, установленное рядом авторов независимыми методами, не вызывает сомнений.

Данная работа является продолжением изучения в нашей лаборатории адсорбционных и каталитических свойств алюмосиликатных катализаторов [5, 6, 9 — 12], вопрос о механизме действия которых можно решить, только используя различные современные методы исследования.

В связи с тем, что окись алюминия и алюмосиликаты являются распространенными дегидратирующими катализаторами, существенный интерес представляет изучение поверхностных химических соединений на этих катализаторах в широком интервале температур, вплоть до каталитических. С этой целью нами была исследована сорбция паров метилового спирта при*—20*, 0*, 20, 60, 80 и 110°С на алюмосиликатном катализаторе состава 50% Al_2O_3 50% SiO_2, приготовленном по методу совместного смешения свежеосажденных гелей кремневой кислоты и гидроокиси алюминия [13], и на исходной окиси алюминия.

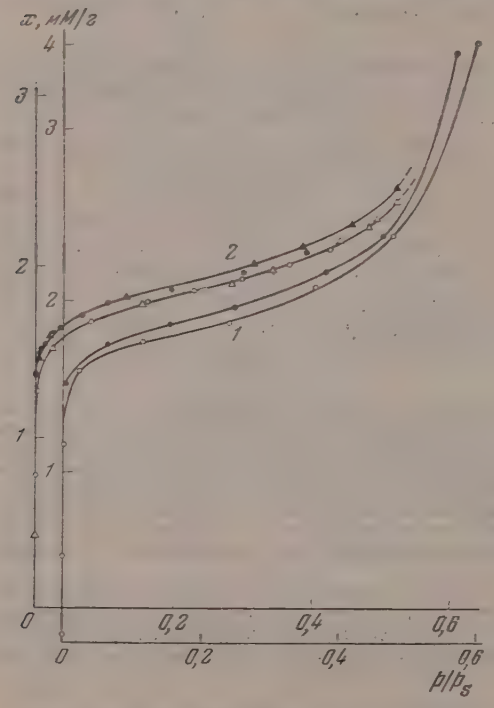


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров метилового спирта окисью алюминия. *1*—при — 20°С; *2*—при 0°С. Кружки и треугольники соответствуют разным сериям опытов. Черные кружки—десорбция

Окись алюминия и алюмосиликат имели величину преобладающего эффективного радиуса пор по метиловому спирту около 23 Å [6].

Исследования проводились на вакуумной адсорбционной установке методом измерения количества поглощенного адсорбентом спирта по убыли его в градуированном термостатированном капилляре [5, 14]. Установка состояла из двух изолированных частей, что давало возможность проводить параллельно в одинаковых условиях две серии измерений.

Точность измерений составляла 0,007 *ммоль/г* при загрузке в 8 *г* адсорбента и $p/p_s = 0.001$ для нижнего предела p_s.

Температура всей установки поддерживалась 21 ± 0,5°С. Термостатирование капилляров со спиртом осуществлялось при 20° с точностью 0,01°С. Ампулы с катализаторами термостатировались при —20, 0,20, 60, 80 и 110°С с точностью соответственно 0,3; 0,1; 0,01; 0,05 и 0,1°.

Серии измерений при каждой температуре велись без перерыва и продолжались от 4 до 16 суток. Катализатор откачивался перед каждой серией опытов сначала при комнатной температуре, затем при медленном ее повышении до 400°С и, наконец, при температуре опыта. Откачка производилась 30—50 час. до $p = 10^{-6}$ *мм* рт. ст.

На рисунках приведены адсорбционно-десорбционные изотермы паров метилового спирта на окиси алюминия (см. рис. 1—2) и алюмосиликатном катализаторе (см. рис. 3—4) состава 50% Al_2O_3 50% SiO_2 при различных температурах.

При 110° С как на окиси алюминия, так и на алюмосиликате началось

* В снятии изотерм при — 20 и 0°С принимала участие студентка Н. П. Кузнецова.

алитическое разложение метилового спирта, о чем свидетельствовал чительный рост давления при десорбции по сравнению с давлением ров метилового спирта в установке. Кроме того, было невозможно про- ти десорбцию до давления ниже 7,10 *мм* на окиси алюминия и 2,79 *мм* алюмосиликате. Качественно было определено наличие в установке лена. Ввиду этого изотермы при 110° С не являются точными и обсуж- ться в работе не будут.

Термостатирование установки в наших опытах давало возможность мать изотермы адсорбции только до насыщенного давления паров ме- ового спирта при 20° С. Поэтому переход с адсорбционной на десорб- онную ветвь изотермы с ростом температуры опытов осуществлялся всех меньших относительных давлениях.

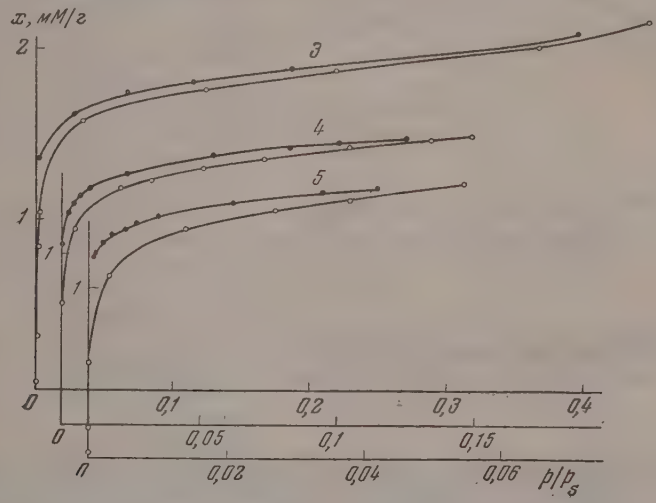


Рис. 2. Изотермы адсорбции паров метилового спирта окисью алюминия. *3* — при 20°С, *4* — при 60°С, *5* — при 80°С. Черные кружки — десорбция

Для сравнения изотерм при различных температурах было важно тановить, не влияет ли начальное давление десорбции на характер воспроизводимого сорбционного гистерезиса при малых относительных лениях. С этой целью при 0° на окиси алюминия были сняты две отермы паров метилового спирта.

Адсорбционные измерения проводились в одинаковых условиях па- ллельно в обеих ампулах установки. Полученные результаты пред- авлены на рис. 5.

Адсорбционные точки обеих изотерм легли на одну и ту же кривую. я одной изотермы переход на десорбционную ветвь был сделан при $p_s = 0{,}43$; для другой изотермы адсорбция измерялась до $p/p_s = 0{,}85$, затем была проведена десорбция.

Из рис. 5 видно, что и десорбционные точки в обоих случаях легли одну и ту же кривую. Следовательно, хемосорбционный гистерезис следованных изотерм не зависит от начального давления десорбции. роме того, снятие второй изотермы продолжалось на 5 суток дольше, м первой, вероятно, в случае алюмосиликата и окиси алюминия также т оснований говорить о сильном замедлении кинетики необратимой сорбции при малых относительных давлениях [4].

Из сопоставления сорбционных изотерм, снятых при разных темпера- рах (рис. 1—4), видно, что общая адсорбция паров метилового спирта окиси алюминия меньше, чем на алюмосиликате.

С ростом температуры она падает для обоих катализаторов. Несов-

падение десорбционной и адсорбционной ветвей изотерм наблюдает во всем интервале исследованных давлений. Расхождения между кривым адсорбции и десорбции увел чиваются с уменьшением да ления.

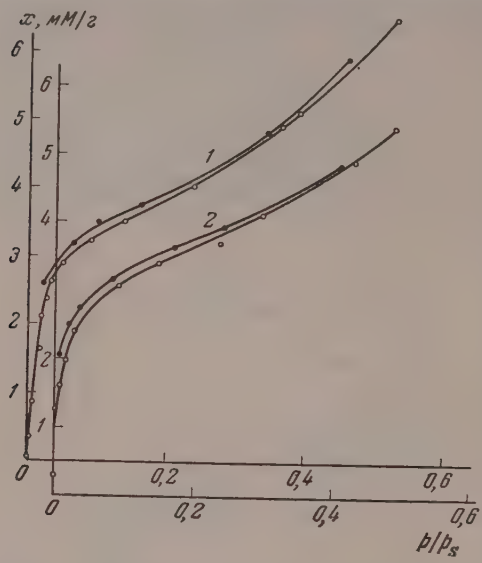


Рис. 3. Изотермы адсорбции паров метилового спирта алюмосиликатом состава 50% Al_2O_3, 50% SiO_2. *1* — при — 20°С; *2* — при 0°С. Черные кружки — десорбция

При минимальном равн весном давлении десорбци полученном в результате дл тельного вымораживания м тилового спирта, при —78° каждый катализатор необр тимо удерживает определе ное количество метилово спирта, образовавшее, оч видно, поверхностное химич ское соединение. Величин хемосорбции при различны температурах, рассчитанны из опытных изотерм, прив дены в табл. 2

Величина хемосорбционн активной поверхности (табл. практически одинакова дл Al_2O_3 и алюмосиликатно катализатора состава 50 Al_2O_3 50% SiO_2 при одних те же температурах, хотя и удельные поверхности ра нятся вдвое, а количеств хемосорбированного спир на алюмосиликате значительно больше, чем на окиси алюминия. Очевидн активные центры, на которых происходит хемосорбция метилово спирта, одинаковы как для окиси алюминия, так и для алюмосиликат

К подобному же заключению пришли К. В. Топчиева и К. Юн-Пин [12], исследуя кинетическим методом механизм дегидратации этилового спирта на алюмосиликатах разного состава и на окиси алюминия.

На рис. 6 по данным табл. 2 представлена зависимость доли хемосорбционно активной поверхности от температуры. Видно, что с ростом температуры увеличивается доля поверхности катализатора, покрытая химически связанными молекулами метилового спирта. В интервале исследованных температур от —20 до + 80° С эта величина меняется примерно вдвое как для окиси алюминия, так и для алюмосиликата.

Таблица 2

t°.C	S, м²/г по БЭТ [15]	Хемосорбц я, ммол г	Хемосорбц онно активн поверхности %
Окись алюминия			
—20	230	0,15	10
0	240	0,26	16
20	230	0,32	21
60	220	0,35	24
80	230	0,38	25
Алюмосиликат 50% Al_2O_3 50% SiO_2			
—20	460	0,35	11
0	440	0,50	17
20	470	0,75	24
60	440*	0,83	28
80	370	0,68	28

На том же рис. 6 и в табл. 1 приведены рассчитанные нами по данны работы [5] величины заполнения поверхности других адсорбентов хемо

* Отличие величины удельной поверхности алюмосиликата при 80°С, возможн объясняется частичным отравлением ее в результате длительной работы. Это вид также из уменьшения количества хемосорбированного спирта.

сбированными молекулами метилового спирта. Оказалось, что алюсиликат состава 30% Al_2O_3 70% SiO_2 обладает меньшей величиной хемосорбционно активной поверхности по сравнению с алюмосиликатом состава 50% Al_2O_3 50% SiO_2. По-видимому, это связано с тем, что степень

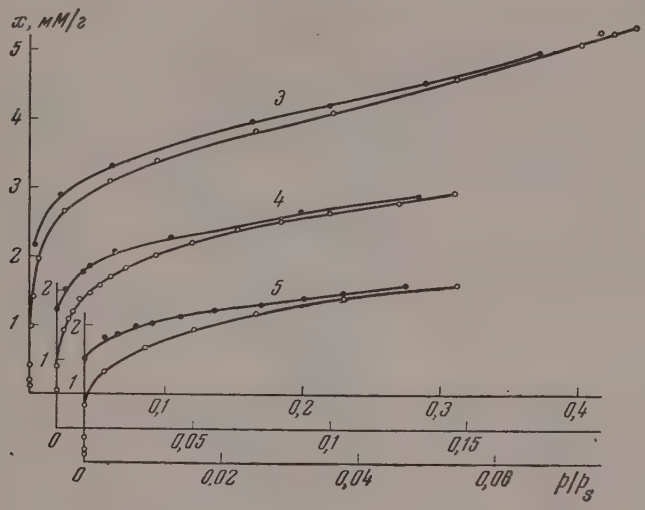


Рис. 4. Изотермы адсорбции паров метилового спирта алюмосиликатом состава 50% Al_2O_3,50% SiO_2; *3*—при 20°С; *4* при 60°С; *5* — при 80°С. Черные кружки —десорбция

полнения поверхности первого катализатора гидроксильными группами меньше, поскольку именно катализатор такого состава образует активный гидроалюмосиликат [16], т. е. в нем остается меньше свободной

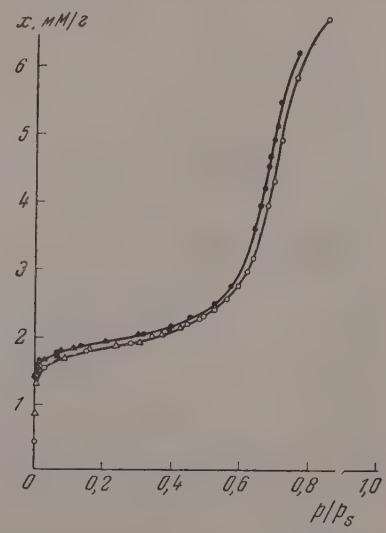


Рис. 5. Изотерма адсорбции паров метилового спирта окисью алюминия при 0°С. Кружками и треугольниками обозначены изотермы, снятые параллельно в одинаковых условиях. Черные кружки и треугольники — десорбция

иси алюминия, гидроксильные группы которой являются активными для реакции дегидратации. Силикагель, мало активный для дегидратации спирта, имеет и малую величину хемосорбционно активной поверхности.

При снятии адсорбционных изотерм установлено, что температу около 80° С является границей, при которой начинается разложен метилового спирта в данных условиях. При более высокой температу как на окиси алюминия, так и на алюмосиликате идет катализ.

Нам кажется важным установленный факт наибольшей величи покрытия поверхности катализаторов химически связанными молекула метилового спирта перед началом каталитического разложения CH_3O так как известно [5], что метиловый спирт, химически связанный с повер ностью адсорбента, при повышении температуры до каталитической просто десорбируется, а разлагается со значительным газообразовани

Эти данные дают возможность предположить, что образование хим ческого поверхностного соединения предшествует каталитическому ра ложению метилового спирта, и позволяют говорить о реальной возмо ности одинаковости каталитических и хем сорбционно активных центров изучень катализаторов.

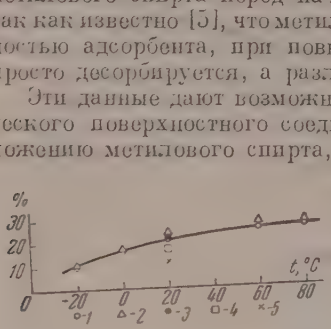


Рис. 6. Зависимость величины хемосорбционно активной поверхности от температуры. Обозначения: *1* — окись алюминия; *2* — алюмосиликат 50% Al_2O_3, 50% SiO_2; *3* — окись алюминия [5]; *4* — алюмосиликат 30% Al_2O_3, 70% SiO_2 [5], *5* — силикагель [5]

В литературе имеются сведения [1 о различной природе каталитических адсорбционных центров при дегидратаци этилового спирта на окиси алюмини К этим выводам авторы приходят на осн вании кинетических данных и изучен адсорбции паров этилового спирта мет дом сорбционных весов при относитель высоких температурах (108, 150 и 180°С Однако литературные данные [2, 5, 8] настоящая работа говорят о том, что п адсорбции спиртов имеет место замотн процесс хемосорбции. Поэтому более правильно, как нам кажетс в работе [17] следовало бы сравнивать каталитические центры ли с теми адсорбцинными, на которых идет хемосорбция.

Кроме того, как показано нами, при температурах выше 80° С в усл виях вакуума на окиси алюминия и алюмосиликатах идет каталитическ разложение метилового спирта. Давление в системе определяется тогда не только парами исходного спирта, но и продуктов каталитической реакции. Поэтому изотермы, полученные в работе [17], нельзя было использовать для решения вопроса об однозначности или различной природе активных и адсорбционных центров катализатора.

По данным измеренных нами изотерм адсорбции были рассчитаны изостерические теплоты адсорбции паров метилового спирта на обоих катализаторах. Они определялись в интервале 20—80° С для адсорбированного в одинаковых условиях постоянного количества метилового спирта. Полученные результаты представлены на рис. 7, из которого видно, что с увеличением адсорбированного количества метилового спирта на обоих катализаторах наблюдается рост изостерических теплот адсор ции. Этот рост замедляется с приближением к мономолекулярному з полнению поверхности молекулами CH_3OH.

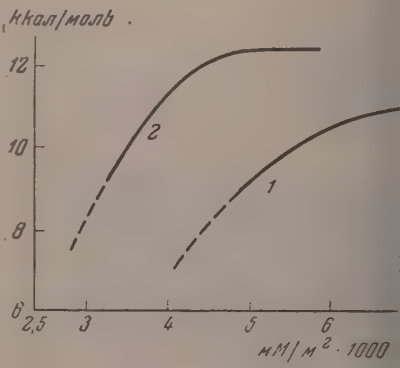


Рис. 7. Зависимость изостерическ теплоты адсорбции метилового спир от заполнения поверхности катали торов. *1*—окись алюминия; *2*—алюмос ликат 50% Al_2O_3, 50% SiO_2

Обнаруженный ход изостерических теплот адсорбции, отличный от часто наблюдаемого при физической адсорбции, связан, по-видимому, наложением двух параллельно протекающих процессов: необратимого взаимодействия паров метилового спирта с поверхностью катализатора и обратимой физической адсорбцией.

Возможно также, что уравнение

$$Q_x = RT^2\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_x,$$

обычно используемое для определения изостерической теплоты адсорбции [18], не применимо в данном случае для количественного расчета. Однако качественно оно подтверждает различную прочность связи молекул метилового спирта с поверхностью окиси алюминия и алюмосиликата, установленную в работе [5]; следовательно, лучшее дегидратирующее действие окиси алюминия как катализатора дегидратации спиртов, поскольку при одинаковых количествах метилового спирта, адсорбированного единицей поверхности катализатора, изостерическая теплота адсорбции в изученном интервале предкаталитических температур значительно ниже на окиси алюминия, чем на алюмосиликатном катализаторе состава 50% Al_2O_3 50% SiO_2.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы адсорбционно-десорбционные изотермы паров метилового спирта на алюмосиликате состава 50% Al_2O_3 50% SiO_2 и исходной окиси алюминия при —20, 0,20, 60, 80 и 110° С. При всех температурах изотермы имеют невоспроизводимый гистерезис в области малых упругостей паров, обусловленный хемосорбцией.

2. Доля поверхности, покрытая хемосорбированными молекулами метилового спирта, практически одинакова для окиси алюминия и алюмосиликата 50% Al_2O_3 50% SiO_2 при всех исследованных температурах. Это говорит об одинаковой природе их хемосорбционно активных центров.

3. С ростом температуры от —20 до +80° С количество хемосорбционно связанного метилового спирта увеличивается, в то время как общая адсорбция падает. Доля хемосорбционно активной поверхности возрастает при этом вплоть до начала каталитического разложения метилового спирта. Это позволяет говорить о возможной идентичности каталитических и хемосорбционно активных центров для изученных дегидратирующих катализаторов.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 21.V.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. B. P. Gyani, P. B. Ganguly, Journ. Phys. Chem., 49, 226, 1945.
2. B. P. Gyani, Journ. Indian Chem. Soc., 27, 577, 1950.
3. О. М. Джигит, А. В. Киселев, Н. Н. Микос-Авгуль и К. Д. Щербакова, ДАН, 70, 441, 1950.
4. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев и К. Д. Щербакова, Журн. физ. химии, 26, 977, 1952.
5. К. В. Топчиева и А. П. Баллод, ДАН, 75, 247, 1950.
6. К. В. Топчиева, Журн. физ. химии, 27, 411, 1953.
7. А. Н. Сидоров, ДАН, 95, 1235, 1954.
8. А. Н. Теренин, Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции, Изд-во МГУ, 1955, стр. 16.
9. Т. В. Антипина, И. В. Смирнова и А. В. Фрост, Вестн. МГУ, вып. 2, 55, 1948.
10. А. В. Киселев и И. В. Смирнова, Журн. физ. химии, 23, 1018, 1949.
11. К. В. Топчиева, ДАН, 80, 635, 1951.
12. К. В. Топчиева и К. Юн-Пин, ДАН, 101, 305, 1955.
13. Г. М. Панченков и К. В. Топчиева, Вестн. МГУ, вып. 2, 39, 1946.
14. A. R. Urquhart, A. M. Williams, Journ. Text. Inst., 15, 434, 1924.
15. С. Брунауер, Адсорбция газов и паров, ИИЛ, М., 1948, 1, стр. 213.
16. К. В. Топчиева и Г. М. Панченков, ДАН, 55, 509, 1947.
17. Т. В. Антипина и А. В. Фрост, Усп. химии, 19, 342, 1950.
18. А. В. Киселев, Усп. химии, 15, 456, 1946.

THE SORPTION OF METHYL ALCOHOL VAPORS O N EHYDRATION CATALYSTS OVER A WIDE RANGE OF TEMPERATURES

I. V. Smirnova, *K. V. Topchieva* and *V. S. Yungman*

(*Moscow*)

Summary

The sorption of methyl vapors on the dehydration catalysts: alumosilicates of the composition 50% Al_2O_3 and 50% SiO_2 and aluminum oxide has been studied at temperatures from —20 to +80° C. The fraction of the surface covered by chemisorbed methyl alcohol molecules increases with the temperatures up to the beginning of catalytic decomposition. This gives grounds for the assumption of homogeneity of the catalytic and chemisorptive centers of the above catalysts.

Furthermore, it has been established that the amount of chemisorptively active surface is practically the same for both catalysts at all the temperatures studied and that consequently the chemisorptively active centers are of the same nature.

РАССМОТРЕНИЕ ОСОБОГО СЛУЧАЯ, ПРИ КОТОРОМ ВОЗМОЖНЫ НОВЫЕ ТИПЫ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

А. Н. Крестовников и В. Н. Вигдорович

Большинство металлических систем, а также многие солевые системы падают незначительным давлением собственных паров и, кроме того, актически используются при обычном атмосферном давлении. Происящие при этом колебания атмосферного давления не оказывают ка-о-либо заметного влияния на плавление и фазовые переходы в твердом стоянии в указанных системах. Поэтому часто при построении диаграмм стояния принимается условие отсутствия парообразной фазы, и система сматривается как конденсированная. Такое условие позволяет пре-бречь давлением собственных паров системы и теми изменениями ого давления, которыми сопровождаются превращения. Между тем, звитие вакуумной техники, а также техники высоких давлений, сопря-нное со все более растущим использованием новых материалов, приводит необходимости уделять серьезное внимание условиям, при которых ществляется исследование характера взаимодействия различных мпонентов. При этих обстоятельствах приходится встречаться со зна-тельными изменениями, происходящими при изменении давления. к в учебных руководствах, так и в специальных монографиях по гете-генным равновесиям имеются указания на предполагаемую возмож-сть изменения положения линий и точек диаграмм состояния при по-епенном изменении давления [1—5].

Однако с экспериментальной стороны не было до сих пор произведено лного исследования влияния давления на двойные системы; рассматри-лись лишь отдельные участки этой проблемы, и высказываемые пред-ложения подтверждались результатами этих работ [3—8]. На значи-льное влияние давления указывают также исследования и сопоставле-я свойств естественных и синтетических минералов и других веществ. м не менее надо сказать, что вся работа по изучению двухкомпонентных стем отнюдь не обширна ни по числу исследованных веществ, ни по тичине применяемого давления.

Изменение вида диаграмм состояния при постепенном изменении дав-ния приводит к коренным качественным изменениям. При этом при которых определенных давлениях приходится встречаться с новыми пами диаграмм состояния. Например, в работе [9] было доказано ществование промежуточных типов диаграмм состояния, ранее считав-ихся невозможными. Как с теоретической, так и с практической точки ения важно знать возможные типы диаграмм состояния, а также те стные случаи, которые имеют место при переходе от одного типа диаграмм стояния к другому.

Заслуживает быть отмеченным, что нет существенных причин рас-атривать явления, сопровождающие фазовые переходы в двухкомпонент-х системах, отдельно от рассмотрения зависимости термодинамических раметров компонентов, составляющих систему. Напротив, если при рощенных рассмотрениях достаточно учитывать только один из терм-намических параметров, то, строго говоря, для получения совершенно ъективных выводов необходимо рассматривать, помимо любых выбран-

ных независимых параметров, еще соответствующую часть энергии системы, поскольку в том случае, если они известны, имеется возможность при помощи соответствующих математических преобразований [10] получить значения всех остальных термодинамических параметров. Таким образом в поле зрения остаются все термодинамические свойства системы.

Диаграммы состояния однокомпонентных систем могут быть представлены на плоскости без каких-либо значительных допущений. Согласно с общими термодинамическими представлениями равновесное состояние таких систем может однозначно характеризоваться, например такими поддающимися непосредственному определению параметрами, как

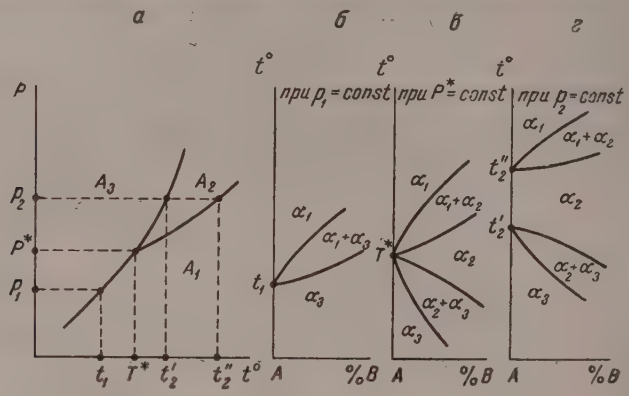


Рис. 1. Общие схемы диаграммы состояния однокомпонентной системы *а* и диаграмм состояния двухкомпонентных систем для случаев: *б* — $p < P^*$, $p_1 = \text{const}$; *в* — $p = P^*$, $P^* = \text{const}$; *г* — $p > P^*$, $p_2 = \text{const}$

температура t и давление p. Из рассмотрения подобной диаграммы, схематически (намеренно утрируя кривизну и наклон кривых, а также отвлекаясь от конкретизации равновесных фаз) представленной на рис. 1, *а*, следует, что в большинстве случаев изменение давления сдвигает температуру фазового перехода в сторону более высоких или более низких температур, а изменение температуры изменяет в ту или другую сторону давление внутри системы, при котором совершается фазовый переход. Характер изменения параметров фазовых переходов описывается линиями двухфазового равновесия, которые представляют собой границы областей существования вещества в том или ином состоянии и пересекаются в точках, которые носят название тройных точек однокомпонентных диаграмм состояния.

Тройные точки соответствуют равновесию трех различных фаз при определенных значениях температуры T^* и давления P^*, поскольку данное равновесие является нонвариантным. Относительное положение каждой из трех линий фазового перехода может быть различным, и согласно с требованиями термодинамики возможны восемь различных вариантов пересечения их в тройной точке [11, 12]. Кроме того в зависимости от характера пересекающихся линий двухфазного равновесия тройные точки однокомпонентных систем могут отвечать равновесию трех фаз, находящихся в различных агрегатных состояниях:

$$\text{Г} \rightleftarrows \text{Ж} \rightleftarrows \text{Т}, \quad \text{Г} \rightleftarrows \text{Т}_1 \rightleftarrows \text{Т}_2, \quad \text{Т}_1 \rightleftarrows \text{Т}_2 \rightleftarrows \text{Т}_3, \quad \text{Ж} \rightleftarrows \text{Т}_1 \rightleftarrows \text{Т}_2 \text{ и т. д.}$$

(Г — газообразное состояние, Ж — жидкое состояние и Т — различные модификации твердого состояния). В дальнейшем мы будем пользоваться

щим обозначением этих трех фаз, находящихся в равновесии в тройной чке ($A_1 \rightleftarrows A_2 \rightleftarrows A_3$), независимо от их агрегатного или модификационого состояния. В большом числе случаев диаграммы содержат тройные чки. Однако у большинства веществ тройную точку между жидкой твердыми фазами легче найти под отрицательным давлением, что явется принципиально возможным ([6], стр. 213), но невозможно по райней мере при современных экспериментальных условиях.

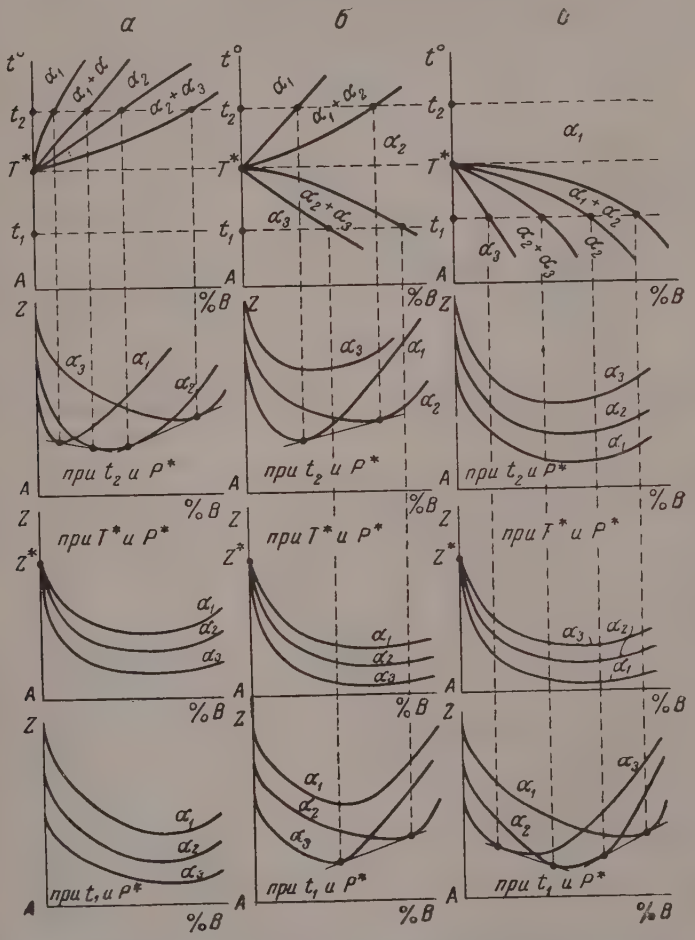


Рис. 2. Различные случаи особой тройной точки диаграмм состояния двухкомпонентных систем и геометрические построения при помощи кривых изобарного потенциала, соответствующие этим случаям

Легко убедиться в том, что, рассматривая диаграммы «температура — став» какой-либо двухкомпонентной системы при различных давлениях, еющих для одного из компонентов, например A, значения: $p < P^*$, $= P^*$ и $p > P^*$, мы должны получить различные типы диаграмм соояния.

Сделаем теперь предположение, что добавляемый к компоненту A мпонент B обладает способностью растворяться неограниченно, или до которого предела, в каждой из трех фаз компонента A, совместно суствующих при P^* и T^*. В этом случае влияние, оказываемое добавле-

нием компонента B, может быть представлено диаграммой состояни в координатах состав — температура. Указанные диаграммы для да ления P^* и двух давлений, незначительно отличающихся в бо́льшу и меньшую сторону, схематически представлены на рис. 1, *б*, *в*, *г*, и рис. 2

На диаграмме, соответствующей для компонента A давлению P в двухкомпонентной системе, имеет место точка, лежащая на ордина одного из компонентов, в которой сходятся четыре линии фазовых пр вращений, образующих пять фазовых областей. Границы распростран ния этих областей, а также ход кривых, пересекающихся в этой особо точке диаграмм состояния двухкомпонент ых систем, зависят от хара тера взаимодействия комп нентов друг с другом. Пр этом возможны случаи, кот рые приведены в верхней ч сти рис. 2.

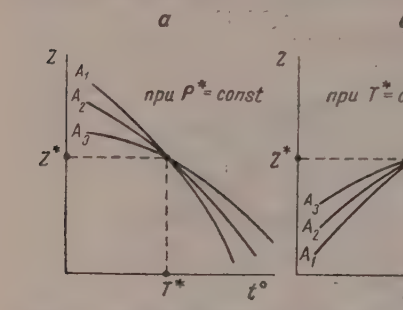


Рис. 3. Зависимости $Z=f(t)$ при *а* — P^*=const и $Z=f(p)$ при *б* — T^*=const для трех различных форм чистого компонента

Докажем возможность су ществования такого рода вз имодействия в двухкомп нентной системе, использу для этой цели классический наиболее объективный мет геометрических построени при помощи кривых изоба ного потенциала [1]. Постро ния, соответствующие ук занным возможным случаям представлены на рис. 2. Для температуры T^* во всех трех случаях х рактерным является такое расположение кривых изобарного потенциа всех трех фаз, при котором они касаются ординаты в одной точке Z соответствующей изобарному потенциалу чистого компонента при те пературе T^*, поскольку согласно условию равновесия изобарные поте циалы равновесных фаз равны (рис. 3, *а*).

Рассмотрение возможности существования особой тройной точки крайней ординате диаграммы состояния двухкомпонентной систем с точки зрения правила Гиббса, показывает, что сумма числа фаз, нах дящихся в равновесии ($r = 3$), и числа термодинамических степеней свобод ($F = 0$) равна сумме числа компонентов ($n = 1$) и числа внешних пер менных факторов (p и t). Таким образом равновесие, соответствующ указанной точке, удовлетворяет правилу фаз.

Называя рассматриваемую точку «особой», мы имеем в виду ее геометр ческие особенности, не исчезающие при возможных изменениях коорд натных осей. Однако эта точка не имеет ничего общего с так называемы особыми или сингулярными точками диаграмм состояния, представлен о которых используется в химической топологии.

На основании изложенного можно вывести несколько новых тип диаграмм состояния двухкомпонентных систем, появляющихся п давлении, соответствующем давлению P^*, для одного из компонентов (рис.

Рассматривая диаграммы «давление — состав» какой-либо двухком нентной системы при различных температурах, имеющих для одного компонентов значения $t > T^*$, $t = T^*$ и $t < T^*$, получаем опять различн типы диаграмм состояния. На диаграмме двухкомпонентной системы, со ветствующей для одного из компонентов температуре T^*, тоже име место особая тройная точка. С качественной точки зрения, изменен характера диаграмм «давление — состав» с температурой должно об дать чертами сходства, общими с теми схемами, которые были предложе для изменений диаграммы «температура — состав», в зависимости от дав ния. Отличие заключается лишь в относительном расположении фазов областей.

Доказательство возможности существования подобных типов диаграмм «давление — состав» при помощи метода геометрической термодинамики обладает некоторыми особенностями, на которых не сосредоточивается внимание во всех известных нам руководствах по этому вопросу. Осуществляя геометрические построения для доказательства возможности появления особой тройной точки в двухкомпонентной системе в случае диаграммы «температура — состав», мы рассматриваем изменение относительного расположения кривых изобарного потенциала, опираясь на общие термодинамические положения (Z — изобарный потенциал, S — энтропия, t — температура и p — давление):

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial t}\right)_p = -S,$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_p > 0 \text{ и } \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial t^2}\right)_p < 0,$$

согласно которым повышение температуры связано с возрастающим уменьшением изобарного потенциала (рис. 3, *а*). В случае диаграммы «давление — состав» последовательное перемещение кривых изобарного потенциала происходит в соответствии с термодинамическими соотношениями (V — объем):

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_t = V,$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t < 0 \text{ и } \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial p^2}\right)_t < 0,$$

согласно которым увеличение давления вызывает постепенно убывающее увеличение изобарного потенциала (рис. 3, *б*).

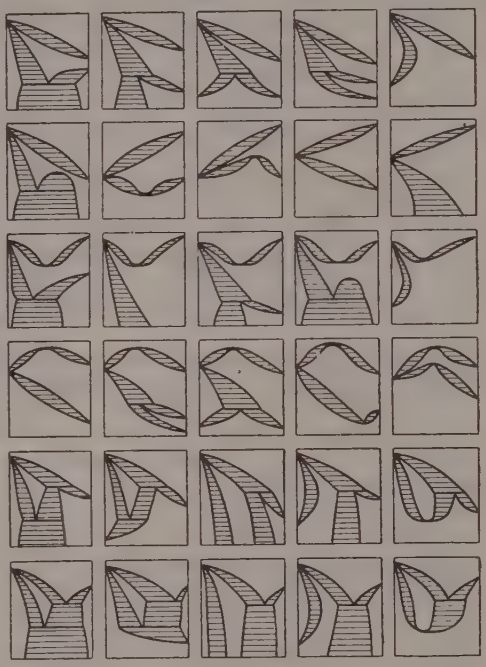


Рис. 4. Некоторые возможные типы диаграмм состояния, появляющиеся при давлении P^* для одного из компонентов

Сделаем теперь следующий шаг и рассмотрим, как последовательно осуществляется изменение характера взаимодействия компонентов по мере изменения величины давления или температуры при соответствующем переходе через тройную точку (P^* и T^*). Решение этого вопроса тесно связано с пространственным представлением расположения областей диаграммы, соответствующих границам устойчивости растворов компонента B в каждой из трех возможных форм компонента A. В связи с тем, что относительное расположение областей диаграммы «температура — давление — состав» может быть представлено многочисленными вариантами, рассмотрим общий случай. При этом по мере увеличения давления при приближении его к P^* для компонента A на диаграмме «температура — состав», внутри области ($\alpha_1 + \alpha_3$) происходит расширение однофазной области α_2. При давлении P^* происходит соединение границ однофазной области α_2 с лежащей на ординате чистого компонента точкой пересечения границ двухфазной области ($\alpha_1 + \alpha_3$), и на крайней ординате диаграммы появляется точка трехфазного равновесия. Дальнейшее увеличение давления приводит к расширению интервала температурной устойчивости компонента A в виде модификации A_2, в результате чего

особая тройная точка «раздваивается» и на крайней ординате диаграммы состояния появляются две точки двухфазного равновесия.

Аналогичная картина наблюдается при последовательном рассмотрении диаграмм «давление — состав» с изменением температуры.

Рассмотрим теперь частные случаи, которые могут иметь место при отсутствии способности растворения компонента B в какой-либо из форм компонента A. На рис. 5, *а*, *б*, *в*, представлены все возможные варианты расположения кривых фазовых превращений при отсутствии растворимости компонента B в формах компонента A, соответственно обозначенных нами A_1, A_2 и A_3*. Если предположить, что компонент B не растворяется в двух формах компонента A_1, то при этом возможны только два типа взаимодействия, представленные на рис. 5, *г*.

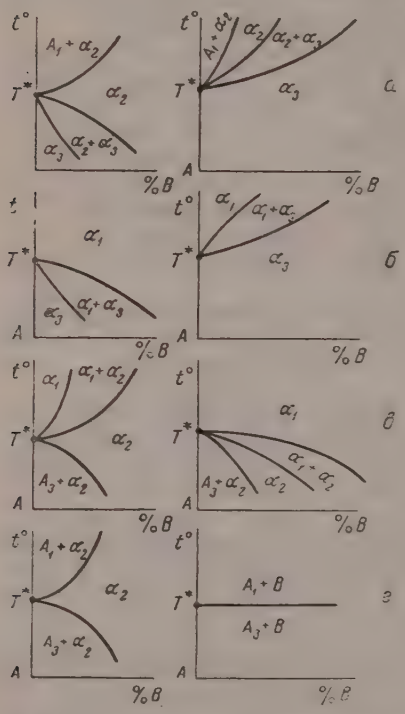


Рис. 5. Возможные случаи особой тройной точки диаграммы состояния двухкомпонентных систем при отсутствии растворимости компонентов: *а* — в форме A_1; *б* — в форме A_2; *в* — в формах A_1, A_3 и A_1, A_2 и A_3

Обращает на себя внимание следующее обстоятельство. Если в тройной точке однокомпонентной системы (P^* и T^*) возможно равновесное сосуществование компонента в трех формах: $A_1 \rightleftarrows A_2 \rightleftarrows A_3$, для которых имеют место следующие соотношения производных изобарного потенциала по температуре при P^* (рис. 3,*а*):

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial t}\right)_{p=p^*} \text{ для } A_1 < \left(\frac{\partial Z}{\partial t}\right)_{p=p^*}$$

$$\text{для } A_2 < \left(\frac{\partial Z}{\partial r}\right)_{p=p^*}, \text{ для } A_3 \text{ или}$$

$$S_1 > S_2 > S_3,$$

то при отсутствии растворимости второго компонента в формах A_2 и A_1 растворимость должна отсутствовать и в форме A_3. Если второй компонент не растворим в формах A_2 и A_3, то он не растворим и в форме A_1. В этих случаях особая тройная точка диаграммы состояния двухкомпонентной системы является крайней точкой горизонтали, на которой в системе осуществляется переход $A_1 \rightleftarrows A_3$.

Отсутствие растворимости второго компонента в формах A_1 и A_3 допускает возможность наличия растворимости в форме A_2.

Аналогичные рассуждения могут быть проведены и в отношении диаграммы «давление — состав», в результате чего могут быть получены возможные типы взаимодействия компонентов при T^*. Дальнейшее развитие приведенных представлений позволяет вывести также новые возможные типы диаграмм состояния многокомпонентных систем.

Мы рассмотрели варианты, связанные с наличием особой тройной точки на крайней ординате двухкомпонентной диаграммы состояния, которые относились к случаям, когда каждая из трех модификаций имеет свою определенную область устойчивости и возможно обратимое превращение модификаций друг в друга. Но наряду с подобным примером энан-

* При этом опускается доказательство как возможности, так и невозможности различных вариантов тех случаев, которые представлены в верхней части рис. 2.

отропии часто имеет место и монотропия, когда одна из модификаций егда метастабильна. Кроме того, пересечение продолжений кривых ухфазного равновесия вне области их устойчивости приводит к образо-нию метастабильных тройных точек. В случае появления метастабиль-ых точек трехфазного равновесия на ординате диаграммы двухкомпонент-й системы появляются метастабильные области, геометрически анало-чные стабильным областям, которые были рассмотрены выше.

В заключение следует сказать, что в настоящее время уже исследо-но значительное число однокомпонентных систем, и в свете приведенных есь представлений имеющиеся сведения по тройным точкам этих систем зволяют значительно расширить наши познания в области влияния вления на фазовые переходы в многокомпонентных системах.

Авторы благодарят В. Я. Аносова, И. И. Новикова и В. М. Глазова за мечания, сделанные по рассматриваемому вопросу.

ВЫВОДЫ

1. Методом геометрических построений, использующих представление изобарном потенциале, доказана возможность существования такого да взаимодействия компонентов, при котором на диаграмме состояния ухкомпонентной системы при определенном давлении (или температуре) ieет место точка, лежащая на ординате одного из компонентов, являю-яся местом встречи четырех линий фазовых превращений, образующих ить фазовых областей.

2. Рассмотрен характер изменения взаимодействия компонентов по ре изменения давления (или температуры) при соответствующем пе-ходе через тройную точку.

3. Дан анализ частных случаев, которые могут иметь место при отсут-вии способности компонентов к растворению.

Институт цветных металлов и золота
им. М. И. Калинина
Москва

Поступила
11.VI.1956

ЛИТЕРАТУРА

. В. Я. Аносов, С. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, Изд-во АН СССР, 1947.
. Г. Тамман, Руководство по гетерогенным равновесиям, ОНТИ, Л., 1935.
. А. А. Бочвар, Металловедение, Металлургиздат, М., изд. 4-е, 1943; изд. 5-е, 1956.
. А. Н. Заварицкий, Физико-химические основы петрографии изверженных горных пород, Научн. хим. техн. изд., Л., 1926.
. П. Нигли, Магма и ее продукты, часть I, Физико-химические основы, Гос-геолиздат, М.—Л., 1946.
. П. В. Бриджмен, Физика высоких давлений, ОНТИ, М.—Л., 1935.
. П. В. Бриджмен, Новейшие работы в области высоких давлений, ИИЛ, М., 1948.
. В. П. Просвирин, Влияние внешнего давления на фазовые превращения в стали и чугуне, 1948.
. И. И. Новиков, ДАН, 100, 1119, 1955.
. Г. Льюис и М. Рендалл, Химическая термодинамика, ОНТИ, Л., 1936.
. B. Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre, I, стр. 192, 1901.
. Ф. А. Скрейнемакерс, Нонвариантные, моновариантные и дивариантные равновесия, ГИИЛ, М., 1948.

SOME SPECIAL CASE OF PLOTTING NEW TYPES OF EQUILIBRIUM DIAGRAMS IN BINARY SYSTEMS

A. N. Krestovnikov and *V. N. Vigdorovitch*

(*Moscow*)

Summary

Using the idea of isobare potential (thermodynamic potential, free energy of the Gibbs. nction) it is possible to prove geometrically the existence of the equilibrium diagrams binary systems. The point of intersection of four lines of phase transformation form-g five phase areas is on the ordinate of one of the constituents in the diagrams. Some rticular cases were analized which may take place when changing the pressure r temperature) and when the constituents are insoluble in each other.

РАЗДЕЛЕНИЕ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ АЗОТА МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОБМЕНА. I

Г. М. Панченков, И. А. Семиохин, Л. А. Рензаева, В. В. Молчанов и О. П. Калашников

Одним из наиболее простых и в то же время эффективных методо разделения изотопов является метод химического обмена, нашедший ш рокое применение для разделения изотопов легких элементов. Этот мето является пока единственным для разделения изотопов азота в промышле ных масштабах; для этой цели используется обычно реакция обме

$$N^{15}H_3\,(\text{газ}) + N^{14}H_4^+\ (\text{раств.}) \rightleftarrows N^{14}H_3\,(\text{газ}) + N^{15}H_4^+\ (\text{раств.}) \qquad (1)$$

Вычисленная из спектроскопических данных константа равновесия это реакции $K_{298} = 1{,}034$*. Константа равновесия была бы одновремен коэффициентом однократного разделения, если бы в системе не происх дило параллельно другой реакции обмена

$$N^{15}H_3\,(\text{газ}) + N^{14}H_3\,(\text{раств.}) \rightleftarrows N^{14}H_3\,(\text{газ}) + N^{15}H_3\,(\text{раств.}) \qquad (2)$$

с константой равновесия $K'_{298} = 1{,}006$. Благодаря наличию последне реакции коэффициент однократного разделения будет меньше.

По мнению Клузиуса и Беккера [2] обмен изотопами между жидкой и газообразн фазами в присутствии постороннего газа должен не увеличиваться, а уменьшатьс Киршенбаум с сотрудниками [3] получили эмпирическую зависимость коэффициен однократного разделения** от концентрации растворенного аммиака в растворе сол

$$\alpha = K - (K - K')M. \qquad (3)$$

Здесь M — мольная доля аммиака в растворе.

Из уравнения (3) видно, что процесс разделения изотопов азота выгоднее вести п пониженном давлении аммиака, когда величина M мала. Это обнаружили Юри, Хас ман, Тодэ и Фокс [4] при пропускании через систему азота, снижающего парциальн давление аммиака. Тодэ и Юри [5] получили аналогичные результаты при уменьшен общего давления в системе. В то же время Накане [6] нашел, что для каждой темпер туры существует оптимальное давление, которое увеличивается с повышением темп ратуры. Отсутствие однозначных данных побудило нас провести изучения влияни парциального давления аммиака на процесс разделения изотопов азота.

Выбору эффективной насадки при разделении изотопов методом химического о мена придается существенное значение. Многие исследователи изучали влияние пр роды насадки на процесс разделения изотопов азота. Так, этому вопросу была посв щена работа Тодэ и Уокинга [7], получивших лучшие результаты на насадке, приг товленной из обожженной сланцевой глины следующего состава (в процентах): SiO_2 64,12; Al_2O_3 — 21,34; Fe_2O_3 — 8,20; CaO — 3,10, MgO — 2,60 и Na_2O — 0,45. Так насадка была названа ими «гайдитом». Тодэ и Юри [5] добились высоких коэфф циентов на насадке из стеклянных колец. Интересно было бы наряду с природой н садки изучить также влияние ее геометрических размеров на разделение изотопов аз та. Частичному решению этого вопроса и посвящена данная работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Разделение изотопов азота осуществлялось в насадочной стеклянной колон (рис. 1) с использованием реакции изотопного обмена

$$N^{15}H_3\,(\text{газ}) + N^{14}H_4NO_3\,(\text{раств.}) \rightleftarrows N^{14}H_3\,(\text{газ}) + N^{15}H_4NO_3\,(\text{раств.}).$$

---

* Недавно Спиндель и Тэйлор [1] предложили другую реакцию для разделен изотопов азота: $N^{15}O\,(\text{газ}) + HN^{14}O_3\ (\text{раств.}) \rightleftarrows N^{14}O\,(\text{газ}) + HN^{15}O_3\ (\text{раств.})$ с коэ фициентом однократного разделения $\alpha = 1{,}045$.

** При использовании 60%ного раствора нитрата аммония при комнатной темп ратуре $\alpha \approx 1{,}023$ [4,7].

типа реакционной трубки *1* колонки—150 *см*, внутренний диаметр—1,8 *см*, 60%-ный раствор нитрата аммония с природным соотношением изотопов, подавался с определенной скоростью в верхнюю часть колонки. Скорость подачи устанавливалась при помощи зажима *2*, расположенного в нижней части сифона, соединяющего нижнее отверстие бутыли *3* с отводом *4*.

Аммиак образуется у основания колонки при разложении поступающего раствора нитрата аммония 30%-ным раствором едкого натра, подаваемым в смесительь *5* из бутыли *6*, с постоянной скоростью. Разложение завершалось в кипятильнике *7*, где смесь нагревалась почти до кипения. Для более полного разложения соли раствор щелочи подавался примерно в полуторакратном избытке по сравнению со стехиометрическим количеством. Отработанная жидкость (промывные воды) при помощи водоструйного насоса *11* периодически удалялась из кипятильника так, чтобы уровень жидкости в нем сохранялся более или менее постоянным. Как показал анализ образцов, отобранных из этой жидкости, в ней оставалось менее 1% неразложенной соли. Аммиак поступал в нижнюю часть колонки и проходил затем снизу навстречу раствору соли. При таком противотоке по всей длине колонки между жидкой и газообразной фазой происходит обмен группами, содержащими различные изотопы. Поскольку по условиям реакции (1) N^{15} накапливается в жидкой фазе, в колонке происходит перенос N^{15} ко дну колонки, где достигается его наибольшая концентрация. Для регулирования скорости подачи азота к установке был присоединен ресиверр *8*, наполненный декалином. Отбор обогащенных проб производится внизу колонки через кран *9*. Пробы объемом в 1—2 *мл* отбирались через 2, 6, 12, 24 и 48 и 72 часа после начала опыта.

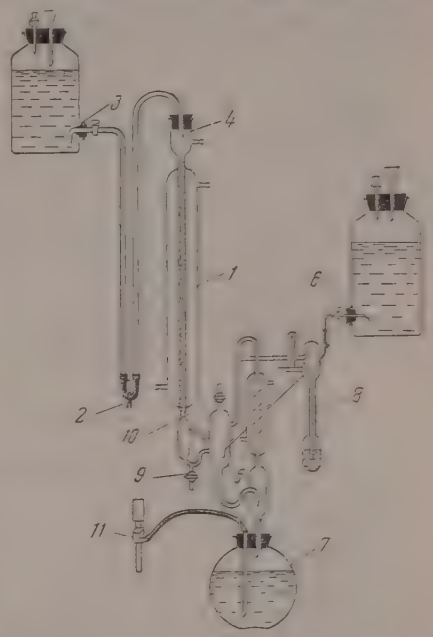


Рис. 1. Установка для разделения изотопов

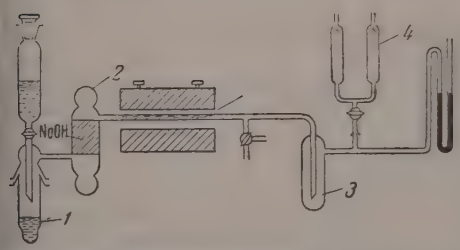


Рис. 2. Установка по приготовлению образцов азота для масс-спектрометрического анализа

Приготовление образцов для масс-спектрометрического анализа. Поскольку наиболее удобным веществом для масс-спектрометрического анализа является газообразный азот, в него и превращали жидкие пробы нитрата аммония, обогащенные изотопом N^{15}. Для этой цели была сконструирована специальная установка (рис. 2), состоящая из ловушки *1* с капельной воронкой, осушительной колонки *2* с сухим едким кали, реакционной трубки с окисью меди в палочках, ловушки *3*, ампул *4* и манометра. Жидкая проба разлагалась в ловушке щелочью до аммиака, который окислялся затем до азота. Окисление проводилось при помощи окиси меди, нагретой до 500°, по уравнению

$$2NH_3 + 3CuO = N_2 + 3H_2O + 3Cu.$$

Полученный азот освобождался от непрореагировавшего аммиака и образующихся паров воды в ловушке *3*, охлаждаемой жидким азотом. В ней конденсировались также окислы азота, которые могли образоваться при окислении аммиака. Азот отбирался в ампулы, из которых поступал затем, при анализе изотопного состава, в ионный источник масс-спектрометра. Точность анализа составляла 1—1,5% от содержания N^{15} в азоте.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

Влияние парциального давления аммиака. Чтобы выяснить влияние парциального давления аммиака на разделени изотопов азота, были проведены опыты при давлениях 140, 300, 500 760 *мм* рт. ст. ($P_{общ} = 1$ *атм*).

Изменение давления аммиака достигалось пропусканием азота в нижнюю част колонки через предварительно проканиброванный капиллярный реометр 8 (рис. 1 Необходимая скорость потока азота вычислялась в соответствии с объемом аммиак поступающим в единицу времени в результате разложения соли щелочью. Опыты проводились на насадке из стеклянных колец типа Фенске (диаметром 2,5 0,7 *мм*, при 25°С и скорости подачи раствора соли 2 *мл/мин*. Вычисленная нам линейная скорость прохождения раствора соли через колонку составляла 1,15 *см/сек* удельная поверхность насадки равнялась 24 *см*² *г*. Всего в колонку было загружен ~[illegible] г насадки. Продолжительность каждого опыта составляла трое суток.

На рис. 3 изображены кривые зависимости общего коэффициента обо гащения от времени при различных парциальных давлениях аммиака

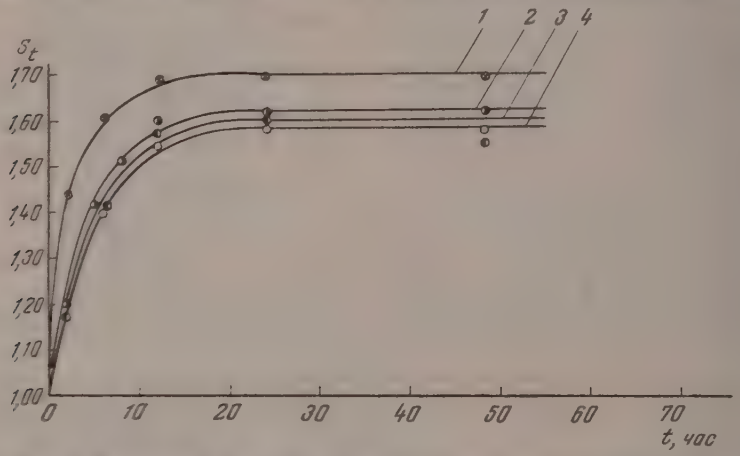


Рис. 3. Зависимость общего коэффициента обогащения от времени при различных парциальных давлениях аммиака: *1*—140; *2*—300; *3*—500; *4*—760 *мм* рт. ст.

системе, причем общий коэффициент обогащения для соответствующего времени вычислен нами по формуле

$$S_t = \frac{R_0}{R_t}, \qquad (4$$

где R_0 и R_t — отношение высот пиков 29/28, отвечающее соотношени мольных долей N^{14} и N^{15} в образцах нитрата аммония исходном и отоб ранном через время t соответственно. В случае непрерывной подачи колонку одного из компонентов реакции с исходным соотношением изотопов общий коэффициент полного обогащения при равновесии буде равняться общему коэффициенту разделения изотопов. Поэтому в дальнейшем за равновесный общий коэффициент разделения мы будем принимать отношение

$$S_{t=\infty} = \frac{R_0}{R_{t=\infty}}, \qquad (5$$

которое для краткости будем обозначать как S_∞. Как видно из рис 3 и 4, равновесный коэффициент общего разделения возрастает от 1,58 до 1,70 при понижении парциального давления аммиака от 760 до 140 *мм* рт. ст. При этом время достижения стационарного состояния практически не меняется. Одновременно высота, отвечающая одной теоретической тарелке, меняется от 12 до 10,5 *см*. Таким образом данные, полученные нами при систематическом изучении влияния парциального давления

аммиака на разделение изотопов азота, находятся в согласии с ранее полученными, но менее полными результатами Юри и его сотрудников.

Понижение парциального давления аммиака приводит к увеличению равновесного общего коэффициента разделения за счет уменьшения мольной доли аммиака в растворе, что приводит, согласно формуле (3), к увеличению коэффициента однократного разделения. Одновременно с этим понижение парциального давления аммиака, достигаемое за счет дополнительного введения азота, приводит к увеличению линейной скорости аммиака в системе, что в изученном интервале парциальных давлений приведет, как видно из рис. 4, к некоторому повышению скорости процесса разделения изотопов. Влияние линейных скоростей потоков на процесс разделения изотопов азота по приведенной реакции будет рассмотрено нами в следующей статье.

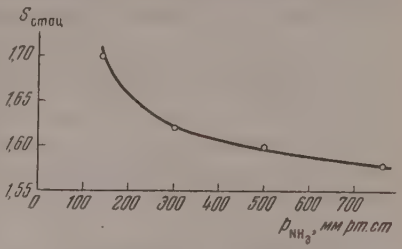


Рис. 4. Зависимость равновесного общего коэффициента разделения от парциального давления аммиака

Влияние природы и размеров насадки. Нами был исследован ряд насадок различной природы и размеров. В качестве насадок использовались крупнозернистые и среднепористые силикагель, алюмосиликат, кусочки шамота и активированный уголь с нанесенными на его поверхность окислами (Al_2O_3 и ZnO) и без них. Применялись также стеклянные палочки с нетравленой и травленой поверхностями, стеклянные кольца типа Фенске, трехгранные призмочки разных размеров и кольца из обычной и нержавеющей нихромовой проволоки. Все опыты проведены при постоянной температуре 20°C, скорости подачи раствора в колонку 2 *мл/мин.* и давлении в 1 *атм.*

Как нетрудно заметить из рис. 5, разделение происходит в большей степени на стеклянных кольцах и призмочках из нержавеющей нихромовой проволоки и меньшей на насадках из алюмосиликата, силикагеля, активированного угля. Стационарное состояние быстрее всего достигается на угле с нанесенными окислами, однако разделение в этом случае высоко.

Использовать промышленный активированный уголь (с длиной палочек 3 *мм* и диаметром 1 *мм*) в качестве насадки нам не удалось. Упаковка насадки при этом была столь плотной, что колонка захлебывалась сразу после поступления раствора. При смешении активированного угля со стеклянными кольцами в объемном отношении 1 : 1, наблюдавшееся разделение изотопов не превышало ошибок анализа. Захлебывание наступало примерно через каждые 5 час., вследствие чего на 10—15 мин. приходилось прекращать подачу раствора в колонку. Возможно, что при применении более крупных зерен угля работа колонки и была бы более устойчивой.

Для исследования каталитического влияния окислов металлов на процесс разделения изотопов на поверхность двух порций активированного угля были нанесены ZnO (мономолекулярный слой) и Al_2O_3 (10% от мономолекулярного слоя).

Количество окисла металла, необходимое для соответствующего заполнения поверхности угля, вычислялось по формуле

$$g = \frac{GS_a M}{\sigma N},$$

G — вес адсорбента в колонке (*г*); S_a — удельная поверхность адсорбента (*м²/г*); σ — площадь, занимаемая одной молекулой окисла, вычисленная приближенно по ионных радиусов металла и кислорода; M — молекулярный вес окисла и N — число Авогадро.

Для нанесения окисла на уголь последний помещался в раствор азотнокисл соли металла, взятой в количестве, необходимом для получения нужной степени з полнения, и насыщался при встряхивании в течение нескольких суток. После это уголь высушивался при 100° и нагревался в вакууме до 300—350° в течение 6 час., полного превращения нитрата в окисел металла [8]. Уголь затем смешивался с кол цами Фенске в отношении 1,5 : 2 и загружался в колонку.

На угле с ZnO был получен невысокий коэффициент разделения (S_∞ = =1,08), однако стационарное состояние достигалось очень быстро (за 3-

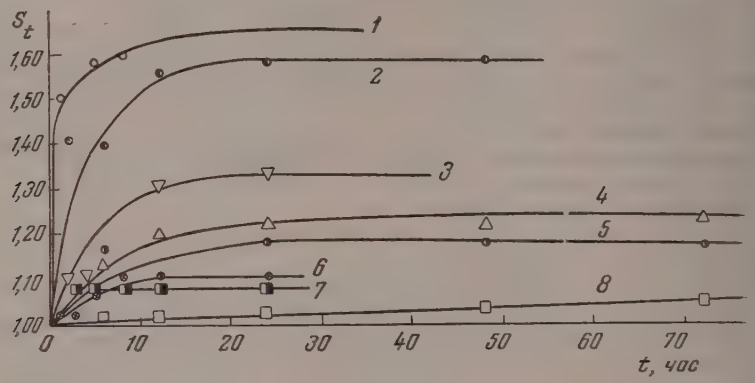


Рис. 5. Зависимость общего коэффициента обогащения от времени для разных насадок; *1* — призмы из нержавеющего нихрома; *2* — стеклянные кольца; *3* — алюмосиликат; *4* — SiO_2; *5* — призмы из обыкновенного нихрома; *6* — Al_2O_3 на угле в смеси со стеклянными кольцами; *7* — ZnO на угле в смеси со стеклянными кольцами; *8* — стеклянные палочки, травление

5 час.). Небольшое время достижения стационарного состояния набл дается на угле с Al_2O_3 (9—10 час. при $S_\infty = 1{,}11$).

В качестве насадки использовался также шамотный кирпич в ви кусочков с размерами ребер 5 *мм*. Шамот по составу близок к «га диту», на котором Тодэ и Уокинг [5] добились высокого эффекта разд ления изотопов азота. Опыты показали, что разделения изотопов азо на шамоте практически не наблюдается.

Нам не удалось осуществить разделение изотопов азота на крупнозе нистом (с диаметром зерна 6—10 *мм*) техническом силикагеле (с прим сью железа), который растрескивался сразу же при поступлении раст ра в колонку и превращался в мелкий порошок, препятствовавший пр хождению аммиака через колонку. Другая партия такого же силикаге перед загрузкой в колонку очищалось от железа. С этой целью силик гель нагревался в аппарате Сокслета с концентрированной со ной кислотой до отсутствия реакции на ионы железа. После экстраги вания железа силикагель тщательно промывался дистиллированной вод и затем прокаливался при 400—450°С для удаления следов воды и со ной кислоты. Как видно из рис. 5, на таком силикагеле удалось получи коэффициент разделения изотопов $S_\infty = 1{,}25$. На промышленном си кагеле (без примесей железа), предварительно промытом и прокалени при 800°С в токе воздуха, прохождение аммиака через колонку было з труднено, хотя и было достигнуто заметное разделение изотопов ($S_\infty = 1$, через 8 час.). Аммиак накапливался в смесителе *5* (рис. 1), создавая п вышенное давление, препятствующее поступлению щелочи в смесите Приходилось временно прекращать поступление раствора в колонку, иногда (во избежание аварии) открывать кран вверху у смесителя (рис. 1) д отвода газа, неизбежно теряя при этом аммиак, обогащенный N^{15}. Подоби

ления наблюдались нами также и в опытах с силикагелем с примесью железа и очищенным от железа и могут быть объяснены во всех случаях, видимому, растрескиванием силикагеля.

На промышленном отечественном алюмосиликате с диаметром зерен 4 *мм* и состава: 84% SiO_2 и 16% Al_2O_3, предварительно прокаленном в токе воздуха при 500°, удалось достичь $S_\infty = 1{,}34$ (рис. 5), однако в этом случае наблюдались те же трудности, что и при работе с силикагелем. Правда, поверхность алюмосиликата во время опытов разрыхлялась меньше, чем у силикагеля. При употреблении силикагеля и алюмосиликата в колонку загружалось около ~ 250 *г* насадки. Удельная поверхность этих насадок, определенная по теплоте смачивания метиловым спиртом, при сравнении с эталонами составляла во всех случаях примерно 300 *м²/г*.

Применение стеклянных палочек длиной 8 *мм* и диаметром 4 *мм* в качестве насадки не дало положительных результатов, однако после травления этой же насадки на ней удалось провести разделение изотопов азота, хотя и незначительное. Так, через 72 часа работы колонки отношение изотопов изменялось в 1,07 раза (рис. 5), хотя стационарное состояние еще не было достигнуто. На стеклянных кольцах (размеры указаны ниже) получены хорошие результаты ($S_\infty = 1{,}58$). Стационарное состояние достигалось примерно через 1 сутки; аммиак свободно проходил через всю колонну.

Ряд опытов был проведен на насадке, приготовленной из нихромовой проволоки при помощи особого приспособления в виде трехгранных призмочек разных размеров. Размер сторон основания выбирался равным высоте призмочек и составлял в разных случаях 1,5; 3,0 и 6,0 *мм*. Как показали результаты опытов, применение насадки из обычной (темной) нихромовой проволоки вызывает затруднения, так как проволока подвергается сильной коррозии в растворе нитрата аммония. Образующиеся гелеобразные гидроокиси металлов компонентов насадки забивают колонну. Вследствие этого на такой насадке не удалось получить значительного разделения изотопов ($S_\infty = 1{,}18$—$1{,}19$ на призмочках с длиной стороны основания 3—6 и 1,5 *мм*, см. рис. 5). Нихромовая проволока, предварительно пассивированная воздействием сильных окислителей, становилась коррозионно-стойкой и могла применяться при разделении изотопов азота. В результате, даже при температуре ~ 100° С, проволока совершенно не подвергалась коррозии в растворе нитрата аммония. Разделение на насадке, приготовленной из такой проволоки, было все же не очень высоким ($S_\infty = 1{,}23$ на призмочках с длиной ребра 3 *мм*).

Наиболее высокий коэффициент разделения был получен нами на насадке из нержавеющей нихромовой проволоки, приготовленной в виде призмочек размером около ~ 6 *мм*. В этом случае уже через 8 час. отношение изотопов изменилось в 1,60 раз, хотя стационарное состояние еще не было достигнуто. Попытки использовать спирали из нержавеющей нихромовой проволоки диаметром в 1,0 *мм* не увенчалось успехом, так как раствор соли в опытах не проходил через слой насадки. Насадка, приготовленная из призмочек размером более 6 *мм*, нами не исследовалась. Однако можно ожидать, что она вряд ли будет более эффективной, чем использованная нами, поскольку увеличится число «каналов», через которые может свободно проходить аммиак, не обмениваясь изотопами с раствором нитрата аммония. Более высокий коэффициент разделения, достигнутый на насадке из нержавеющей проволоки, указывает на ее преимущества по сравнению с другими насадками, в том числе и по сравнению с такой эффективной насадкой, как стеклянные кольца типа Фенске, которая к тому же вследствие хрупкости менее удобна для осуществления разделения изотопов азота в крупных масштабах.

Удельная поверхность насадок, приготовленных в виде призмочек (длина ребра 3—6 *мм*) из нихромовой проволоки, оказалась примерно

равной соответствующей величине поверхности стеклянной насадки (колец типа Фенске) и составляла 24—27 *см²/г*.

Общая поверхность насадки из проволоки составляла в нашем случае примерно 0.4 *м²* и была в три раза меньше общей поверхности насадки из стеклянных колец.

Полученные результаты указывают на то, что при разделении изотопов азота методом химического обмена в двухфазной системе наряду с природой насадки большую роль играет не величина развитой поверхности, обусловленной наличием множества пор и микропор в некоторых насадках, а скорее внешняя поверхность, определяемая геометрическими размерами насадки. Это, пожалуй, нетрудно объяснить, если учесть, что реакции на твердых поверхностях в жидкой фазе происходят обычно в полимолекулярной жидкой пленке, охватывающей внешнюю, геометрическую поверхность. В этом случае более развитой поверхностью будут обладать насадки, образованные из мелких колец или призмочек, нежели из более крупных кусков исследованных нами адсорбентов.

ВЫВОДЫ

1. В противоточной насадочной колонке исследована реакция изотопного обмена между аммиаком и раствором нитрата аммония.

2. Показано, что разделение изотопов азота улучшается при понижении парциального давления аммиака в колонке.

3. Найдено, что при разделении изотопов азота большую роль играет природа насадки и величина внешней поверхности, определяемой геометрическими размерами насадки.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 1.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Spindel a. T. J. Taylor, Journ. Chem. Phys., 23, 981, 1955.
2. K. Clusius u. E. Beker, Zs. phys. Chem., 193, 64, 1943.
3. J. Kirshenbaum, J. S. Smith, T. Crowell, J. Graff a. R. McKee, Journ. Chem. Phys., 15, 440, 1947.
4. H. C. Urey, J. R. Huffman, H. G. Thode a. M. Fox, Journ. Chem. Phys., 5, 856, 1937.
5. H. G. Thode a. H. C. Urey, Journ. Chem. Phys., 7, 34, 1939.
6. R. Nakane, Rep. Sci Research. Inst. (Japan), 28, 276, 1952; цит. по C. A., 47, 11022 g, 1953.
7. H. G. Thode a. F. O. Walking, Can. Journ. Res., 20B, 61, 1942.
8. Э. Мекстэд, Катализ и его промышленное применение, ОНТИ, 1936, стр. 252.

THE SEPARATION OF STABLE NITROGEN ISOTOPES BY THE CHEMICAL EX CHANGE METHOD

G. M. Panchenkov, I. A. Semiokhin, A. A. Renzaeva, V. V. Molchanov and *O. P. Kalashnikova*

(*Moscow*)

Summary

The report presents the results of studies on the separation of nitrogen isotopes carried out in a counter current column according to the reaction:

$$N^{15}H_{3\,(gas)} + N^{14}H_4NO_{3\,(sol)} \rightleftarrows N^{14}H_{3\,(gas)} + N^{15}H_4NO_{3\,(sol)}$$

as affected by the partial pressure of the ammonia and the nature and size of the packing material

It was shown that the separation efficiency increases as the partial pressure of the ammonia is lowered from 760 to 140 *mm* Hg.

Besides the nature of the packing material an important part in the separation of nitrogen isotopes by the method of chemical exchange in a two-phase system is played by the external surface as determined by the geometry of the packing rather than by the internal one formed by the numerous pores and micropores. This is explained by the fact that in the liquid phase the reaction on solid surfaces usually proceeds in the polymolecular liquid film, the surface area of which idetermined by the geomestry of the solid particles.

ИЗУЧЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИИ МНОГОВАЛЕНТНЫХ ИОНОВ ПРИ ПОМОЩИ МЕЧЕНЫХ АТОМОВ

1. АДСОРБЦИЯ ИОНОВ Sr^{2+} И Ce^{3+} В СТАТИКЕ И ДИНАМИКЕ

С. Ю. Елович и В. Н. Прусаков

Как отмечалось ранее [1], явления адсорбционной хроматографии мо- т быть сведены к ряду стадийных процессов, роль и значение которых в зличных условиях могут существенно отличаться. Несмотря на то, о хроматографии посвящено весьма большое число работ, существует ід явлений, которые изучались недостаточно. К ним можно отнести, пример, исследования динамики сорбции многовалентных ионов, раз- аничение макроскопических стадий хроматографического процесса, вы- нение роли скоростей установления химического равновесия.

В настоящем исследовании мы сделали попытку, используя метод мече- лх атомов, выяснить ряд закономерностей протекания ионообменной оматографии в области концентраций ионов стронция и церия, отлича- цихся друг от друга в 10^9 раз. Нами изучались явления динамики сорб- ии, вытеснительная и комплексообразовательная хроматография.

В качестве основного мы выбрали радиометрический метод регистрации движе- я хроматографических зон по их излучению. Для ионов Sr^{2+} и Ce^{3+}, изотермы торых весьма круто наклонены к оси заполнений, радиометрическая методика ет возможность непосредственного определения адсорбированных количеств ионов. области заполнений адсорбента, достигающих 60—70% его емкости, излучение нов, находящихся в растворе, составляет весьма малую долю радиации адсорбиро- нных ионов. В дальнейшем мы покажем это с полной очевидностью.

В нашей работе мы использовали изотопы Sr^{89} и Ce^{144}. Как известно, Ce^{144} сет дочерний короткоживущий изотоп Pr^{144}. В табл. 1 приведены данные, рактеризующие вышеупомянутые изотопы.

Таблица 1

Изотопы стронция и церия

Изотопы	Период полураспада	Максимальная энергия β-излучения, MeV	Энергия γ-излучения, MeV
Ce^{144}	275 дн.	0,348	0,135, 0,075, 1,2
Pr^{144}	17,5 мин.	2,97	0,135, 0,22, 1,25
Sr^{89}	54,5 дн.	1,463	

Часть препаратов изотопов использовалась нами без носителей, концентрация солей была равна 10^{-7}—10^{-9} N. Для получения весомых концентраций иногда бавлялось нужное количество солей стабильных изотопов. В некоторых случаях і констатировали в препарате Sr^{89} небольшое количество ($\sim 10\%$) γ-излучаю- ого Sr^{85}. Все измерения, с применением церия производились после того, как он ходил в радиоактивное равновесие с дочерним 17,5-мин. Pr^{144}.

В известных нам работах [2] для измерения кривой распределения радиоизотопов колонке применялся счетчик Гейгера — Мюллера, окруженный свинцовым экра- м. По-видимому, применение одного счетчика оправдывается лишь в тех слу- ях, когда на колонке адсорбированы β-активные излучатели. В присутствии γ- диации при помощи одного счетчика весьма затруднительно получить точные данные, к как изменение расположения счетчиков относительно радиоактивной хроматогра-

фической зоны будет искажать результаты измерений. Для точных измерений распределения радиоактивности по колонке целесообразно применять два счетчика, включенных в схему совпадений. При помощи такой схемы нами изучалась динамика сорбции церия, меченного изотопом Ce^{144}. В состав радиации, испускаемой Ce^{144}, помимо β-частиц, входит 30 — 40% γ-излучения, среди которого имеются γ-кванты с энергией более 1,0 MeV (~ 2% для Pr^{144}). Счетчики, экранированные свинцовой оболочкой, перемещаются вверх и вниз вдоль колонки по стальной штанге. Они располагались, как указано на рис. 1, против щели, обращенной к хроматографической ко-

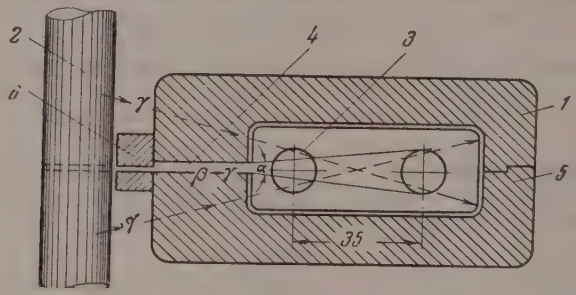


Рис. 1. Поперечный разрез блока счетчиков совпадения.
1 — свинцовая защита; *2* — колонка; *3* — счетчики; *4* — щель; *5* — алюминиевая облицовка; *6* — передвижение губки

лонке. Импульсы от счетчиков поступали на блок совпадений и далее во входную цепь пересчетного прибора. Раздвижная щель, установленная на свинцовом экране, позволяла изменять интенсивность радиации, поступающей к счетчикам. Для подтверждения целесообразности применения счета совпадений при измерении распределения были проведены проверочные опыты с Ce^{144} в хроматографической колонке.

Рассмотрим рис. 2, где в виде кривых *а* и *б* представлены результаты измерения радиоактивных полосок высотой 5 и 50 *мм* при помощи одного и двух счетчиков. На графиках по оси ординат отложено отношение $I/I_{макс}$ (I — скорость счета в данном сечении слоя или около него в *имп./мин.*, $I_{макс}$ — максимальная скорость счета), по оси абсцисс отложено расстояние вдоль слоя. Полоски готовились из фильтровальной бумаги, предварительно смоченной раствором Ce^{144}. Они обертывались калькой и в таком виде наклеивались на алюминиевую трубку. Как видно из рисунка, профиль кривых *1а* и *1б* достаточно точно воспроизводит форму слоя. Кривые *2а* и *2б* получены измерением радиоактивного слоя одним счетчиком. Отклонения этих кривых от границ измеряемого слоя значительно больше, чем в первом случае, и составляют по площади ~ 10%.

Измерение β-активности потребовало применения тонкостенных колонок. В наших опытах применялась колонка из целлулоида (0,12 *мм*), она сворачивалась и приклеивалась к половинке алюминиевого цилиндра, как показано на рис. 3. Наполнение колонки адсорбентом осуществлялось с большой тщательностью, что позволяло получать воспроизводимые результаты. Общее поглощение на пути во второй счетчик складывается из поглощения в шихте: в стенке колонки, в воздушной прослойке до второго счетчика и в трех стенках счетчиков. Элементарный расчет показывает, что β-излучение, принадлежащее Ce^{144}, установкой не регистрируется. На совпадение регистрируются только те электроны, которые принадлежат дочернему Pr^{144}, имеющему $E_{макс} = 2,97$ MeV. Таким образом в наших опытах Pr^{144} являлся как бы индикатором Ce^{144}. Изотопы с мягким β-излучением не могут быть регистрированы при помощи схемы совпадений, работающей на обычных толстостенных β-счетчиках. Для β частиц Pr^{144} глубина сечения шихты, в которой β-частицы могут быть зарегистрированы, оказалась равной 1,18 *см*.

лощадь измеряемого сечения определялась графически при помощи схе-
ы, приведенной на рис. 4, где *1* — разрез колонки, *2* — счетчики.
унктирными линиями обозначены контуры экрана и щели, лучами *3*

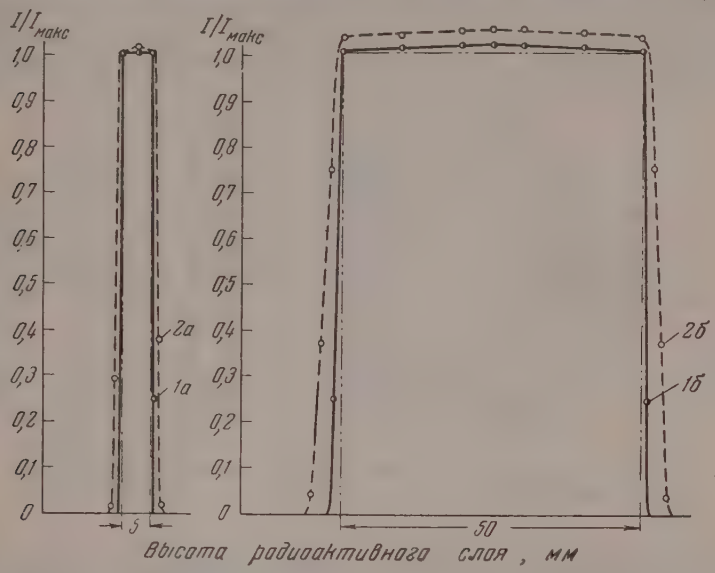
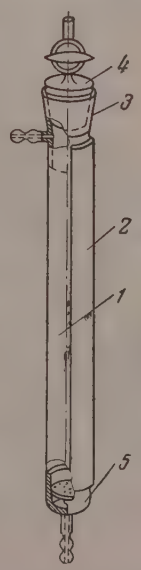


Рис. 2. Кривые измерения излучающего слоя на схеме совпадения и при одном счетчике

раничено направление полета электронов к счетчикам. Заштрихован-
ий участок на разрезе колонки характеризует площадь сечения колон-
, на которой контролировались изучаемые процессы посредством схе-
л совпадений. Она составляла 80% от всей площади
олонки. Для Sr^{89} эта площадь была равна $\sim 60\%$. При
оботе со схемой совпадений следует иметь в виду, что бла-
одаря особенностям распределения β-частиц по энергиям,
ли их, способные проникнуть в чувствительный объем пер-
ого и второго счетчиков, будут различными. Вследствие
того скорость счета электронов первым и вторым счетчи-
ами (N_1 и N_2) различна. При этом N_1 может оказаться
редельно допустимой, а скорость счета совпадений N_c
езначительной, в результате чего статистическая точ-
ость измерений будет невысокой. Распределение по
нергиям электронов зависит от многих причин, в том
исле и от поглощения их на пути от колонки к первому
етчику. Изменяя толщину экрана между колонкой
щелью, мы попытались перераспределить спектр энер-
ий так, чтобы обеспечить максимальное выравнивание
коростей счета N_1 и N_2. Нами была определена зави-
имость между отношением N_1/N_2 и условной толщиной



ис. 3. Тонкостенная хроматографическая колонка. *1* — окно из
отопленки, *2* — алюминиевый полуцилиндр, *3* — шлиф, *4* — кран, *5* — приемник фильтрата

тенки колонки, выраженной в *г/см*². Минимальному отношению $N_1/N_2 =$
$= 7{,}2$ в наших условиях соответствует стенка толщиной $47{,}6 \cdot 10^{-3}$ *г/см*².
ледует признать, что такое сильное поглощение и рассеяние электронов

стенками счетчиков являются существенным недостатком схемы совпадений. Для перевода значений интенсивности излучения в количества адсорбированных ионов нами была проведена калибровка с адсорбентом, заранее насыщенным определенным количеством ионов.

Для изучения равновесных изотерм растворы солей радиоактивных изотопов взбалтывались до наступления равновесия с адсорбентом, и

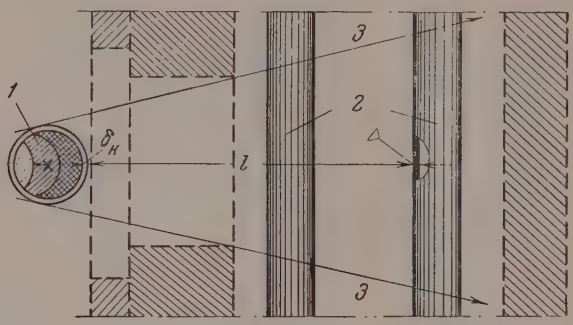


Рис. 4. Определение площади измеряемого сечения колонки.
1 — измеряемые сечения; *2* — счетчики; *3* — огибающие лучи

затем по излучению равновесного раствора определялась величина адсорбции. В качестве адсорбента мы использовали катионит КУ-2 в водородной форме, имеющий сильно кислотную группу HSO_3^-. Применялась фракция адсорбента 40—60 меш; насыпной вес адсорбента составлял 0,83 *г/см*³. Сжатие адсорбента при воздействии соляной кислоты и солей было равно 6—8%. Адсорбент промывался соляной кислотой до удаления ионов железа и затем высушивался до воздушно-сухого состояния (влажность 18%). Емкость адсорбента была равна 3,87 *мг-экв/г* или 1,90 *мг-экв/мл* набухшего адсорбента.

ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ

Изотермы адсорбции получались в присутствии определенной концентрации HCl для обеспечения постоянства ионной силы. Для опытов со стронцием брались растворы 0,2 *N* и HCl, для опытов с церием концентрация HCl составляла 0,32 *N*.

В табл. 2 и 3 приведены результаты измерений и подсчетов.

При расчете констант обмена принимались во внимание коэффициенты активности электролитов. Так как опыты проводились в растворах, ионная сила которых мало менялась, то можно принять, что отношение коэффициентов активности для растворов Sr^{2+} и Ce^{3+} были постоянны. Значения этих постоянных получались путем расчета.

Для подсчета коэффициентов активности сильных 1,1 электролитов можно пользоваться трехчленной формулой Гюккеля [3]

$$\lg \gamma_{Me} = -\frac{S_\gamma \sqrt{I}}{1 + 35{,}57\mathring{a}\,(DT)^{1/2}\sqrt{I}} + Bc_H^0 + D'(c_H^0)^2, \qquad (4)$$

где S_γ, B, D и D' — эмпирические коэффициенты, $\mathring{a}$ — среднее расстояние сближения ионов, T — абсолютная температура, $w = z_1 z_2$ — произведение зарядов ионов; фактор валентности, $I = cz_1z_2$ — ионная сила

Таблица 2

Изотерма адсорбции ионов стронция (исходная радиоактивность $20{,}6 \cdot 10^4$ *имп/мин·мл.*)

Исходная концентрация стронция, *г-экв л*	Равновесная радиоактивность, *имп/мин·мл*	Равновесные концентрации				Константа обмена, *K*
		c_{Sr}, *г-экв·л*	q_{Sr}, *мг-экв·г*	c_H *г-экв·л*	q_H *мг-экв·г*	
0,001	$5{,}37 \cdot 10^3$	$0{,}216 \cdot 10^4$	0,02434	0,201	3,888	1,70
0,002	$5{,}55 \cdot 10^3$	$0{,}538 \cdot 10^4$	0,04865	0,202	3,851	1,70
0,003	$5{,}72 \cdot 10^3$	$0{,}835 \cdot 10^4$	0,07290	0,203	3,827	1,70
0,004	$5{,}77 \cdot 10^3$	$1{,}210 \cdot 10^4$	0,09718	0,204	3,803	1,71
0,005	$5{,}82 \cdot 10^3$	$1{,}412 \cdot 10^4$	0,1215	0,205	3,778	1,72
0,006	$5{,}91 \cdot 10^3$	$1{,}720 \cdot 10^4$	0,1457	0,206	3,754	1,73
0,007	$5{,}94 \cdot 10^3$	$2{,}019 \cdot 10^4$	0,1700	0,207	3,730	1,75
0,008	$5{,}97 \cdot 10^3$	$2{,}323 \cdot 10^4$	0,1942	0,208	3,706	1,75
0,009	$6{,}40 \cdot 10^3$	$2{,}721 \cdot 10^4$	0,2182	0,209	3,692	1,75
0,010	$6{,}60 \cdot 10^3$	$3{,}214 \cdot 10^4$	0,2421	0,210	3,658	1,71
0,015	$7{,}17 \cdot 10^3$	$5{,}221 \cdot 10^4$	0,3622	0,215	3,536	1,74
0,02	$8{,}65 \cdot 10^3$	$8{,}412 \cdot 10^4$	0,4791	0,220	3,424	1,66

Среднее значение $K = 1{,}72$

Таблица 3

Изотерма адсорбции ионов церия (исходная радиоактивность $3{,}62 \cdot 10^6$)

Исходн. концент. церия, *экв. мин/л*	Равновесн. радиоактив., *имп/мин·мл*	Равновесные концентрации				Константа обмена *K*
		c_{Ce} *г-экв/л*	q_{Ce} *мг-экв/г*	c_H *г-экв/л*	q_H *мг-экв.г*	
0,001	$1{,}55 \cdot 10^4$	$4{,}31 \cdot 10^{-6}$	0,1608	0,3210	3,800	3,02
0,002	$1{,}79 \cdot 10^4$	$9{,}96 \cdot 10^{-6}$	0,3320	0,3220	3,640	3,02
0,004	$2{,}69 \cdot 10^4$	$2{,}85 \cdot 10^{-5}$	0,6640	0,3240	3,305	3,00
0,005	$2{,}87 \cdot 10^4$	$9{,}985 \cdot 10^{-5}$	0,826	0,3250	3,140	2,83
0,006	$3{,}52 \cdot 10^4$	$5{,}87 \cdot 10^{-5}$	0,9875	0,3260	2,975	3,02
0,007	$4{,}51 \cdot 10^4$	$8{,}75 \cdot 10^{-5}$	1,115	0,3269	2,820	2,84
0,008	$5{,}54 \cdot 10^4$	$1{,}232 \cdot 10^{-4}$	1,310	0,3279	2,659	2,85
0,010	$7{,}55 \cdot 10^4$	$2{,}11 \cdot 10^{-4}$	1,629	0,3298	2,335	2,92
0,015	$2{,}39 \cdot 10^5$	$9{,}975 \cdot 10^{-4}$	2,330	0,3340	1,630	2,88
0,020	$5{,}61 \cdot 10^5$	$3{,}124 \cdot 10^{-3}$	2,810	0,3369	1,151	2,93
0,025	$10{,}2 \cdot 10^5$	$6{,}935 \cdot 10^{-3}$	3,000	0,3381	0,902	3,06
0,030	$13{,}45 \cdot 10$	$10{,}782 \cdot 10^{-3}$	3,200	0,3392	0,7620	3,28

Среднее значение $K = 2{,}94$

а растворов, c — молярная концентрация. $S_\gamma = 0{,}3549\,w$, $(DT)^{1/2} = 0{,}2318$, ля 20° С.

Правильность этой формулы в широких пределах значений I была стально проверена. Расчет коэффициентов активности двух- и трехвалентных ионов в области значений ионной силы, выше 0,15 [4], в настоящее время не может быть еще произведен.

Робинсон [5] показал, что если пользоваться для подсчетов коэффициентов активности многовалентных ионов при значительных концентрациях приближенной формулой Гюккеля:

$$\lg \gamma_{Me} = -\frac{S_\gamma \sqrt{I}}{1 + 35{,}57\,\mathring{a}\,(DT)^{1/2}\sqrt{I}}, \qquad (2)$$

то ошибки, получающиеся при этом,— того же порядка, что и при под счете по этой формуле коэффициентов активности для ионов 1,1-валент ности. Мы сделали такой подсчет также по приближенной формуле дл коэффициентов активности ионов водорода и получили при этом расхожде ние всего в 2%. Поэтому мы сочли возможным произвести расчет коэф фициентов активности по приближенной формуле для ионов стронция и церия, считая, что ошибка в расчете не будет превышать ту, которая была получена для ионов водорода.

В табл. 4 приведен результат этого расчета.

По этим данным мы получили отношения коэффициентов активности для ионов стронция $\frac{\gamma_{Sr}^{1/2}}{\gamma_H} = 0{,}925$ и для ионов церия $\frac{\gamma_{Ce}^{1/3}}{\gamma_H} = 0{,}95$.

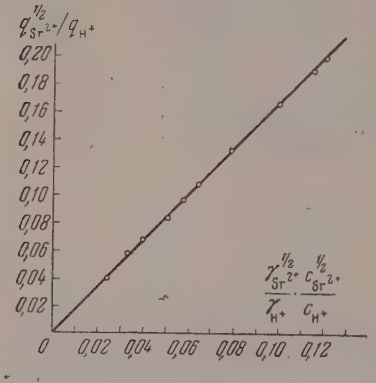


Рис. 5. Изотерма адсорбции иона Sr^{2+} — H^+ по уравнению Никольского при 20°С

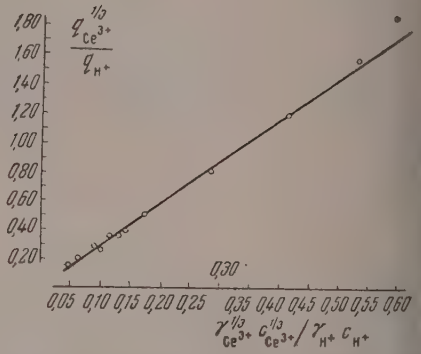


Рис. 6. Изотерма обмена ионов Ce^{3+} — H по уравнению Никольского при 20°С

Эти значения отношения коэффициентов активности были использо ваны в табл. 2 и 3 для подсчета констант обмена. Хорошее постоянств значений термодинамических констант подтверждает правильность при мененного нами приема, основанного на большом экспериментальном ма материале.

На рис. 5 и 6 приведено графическое изображение изотерм в коорди натах $\frac{q_{Me^{2+}}^{1/2}}{q_{H^+}} \Big/ \frac{a_{Me^{2+}}^{1/2}}{a_{H^+}}$ согласно уравнению Б. П. Никольского. Для ионо стронция (рис. 5) мы получили вполне удовлетворительные результаты По наклону прямой получается значение константы обмена, равное 1,72 совпадающее с данными таблицы.

Рис. 6 показывает, что для ионов церия точка, отвечающая наиболь шей ионной силе, больше всего отклоняется от прямой, проходящей чс

Таблица 4

Расчет коэффициентов активности

Электролит	Ионная сила I	Гидродинамич. радиус Å	Фактор валентности w	S_γ	B	D'	$\lg\gamma$	Средн. к эффициен активнос
HCl	0,4	4,47 [3]	1	0,3549	0,1272 [3]	0,00615[3]	0,1062	0,785
HCl	0,64	4,47	1	0,3549	0,1272	0,00615	0,1161	0,765
$SrCl_2$	0,4	4,61 [3]	2	0,7098	—	—	0,2775	0,528
$CeCl_3$	0,64	5,75 [3]	3	1,065	—	—	0,416	0,384

з все остальные экспериментальные точки. Расчет по углу наклона ет величину константы, равную 2,94, согласно расчету в табл. 3.

В дальнейших наших расчетах по динамике сорбции будут использо- ны полученные нами константы обмена.

ДИНАМИКА СОРБЦИИ

При исследовании динамики сорбции ионов Sr^{2+} — H^+ и Ce^{3+} — H^+ диоактивный раствор соли сорбируемого катиона пропускался через полненную адсорбентом колонку в направлении сверху вниз. Колонка держала 15 *г* катионита КУ-2 в водородной форме. Длина слоя орбента составляла 14—15 *см*. При измерении распределения радио- ивных ионов по колонке нами подбиралось такое количество ионов, бы измеряемое излучение превышало в 10^3—10^4 раз пороговую чувст- ельность. Последняя составляла $\sim 0{,}1$ μC, для $Ce^{144} + Pr^{144}$ и 0,2 μC

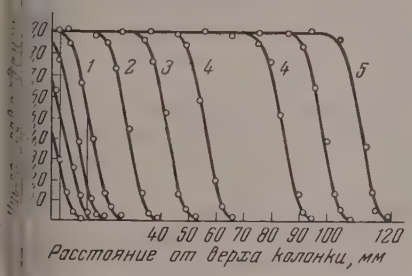


Рис. 7

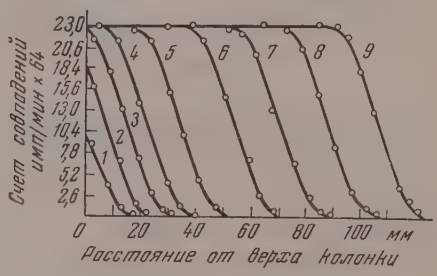


Рис. 8

. 7. Динамика сорбции ионов стронция из 0,01 *N* раствора $SrCl_2$. Объемная скорость ока равна 0,5 *мл/см²мин*. *1*— фронт через 7 ч. 40 м.; *2* — через 17 ч. 40 м.; *3* — через 27 ч. 40 м.; *4* — через 47 ч. 40 м.; *5* — через 77 ч. 40 м.

. 8. Динамика сорбции ионов церия из 0,01 *N* раствора $CeCl_3$. Объемная скорость ока равна 0,5 *мл/см².мин*. *1* — фронт через 2 ч. 25 м.; *2* — через 6 ч. 25 м,; *3* — через ч. 55 м.; *4* — через 15 ч. 55 м.; *5* — через 24 ч. 25 м.; *5* — через 38 ч. 45 м.; *7* — через 50 ч.. 50 м.; *8* — через 63 ч. 40 м.; *9* — через 76 ч. 30 м.

я Sr^{2+}, при щели в 0,5 *мм*. При измерениях движение жидкости в онке останавливалось.

Общий ход динамики сорбции ионов Sr^{2+} и Ce^{3+} виден на рис. 7 и 8. орость протекания раствора составляла 0,5 *мл/см²мин*, а концентрация нов была равна 0,01 *N*.

На рисунках можно различить стадии формирования фронта хромато- афической зоны и распространения последней с постоянным профи- м работающего слоя. Размытость фронта ионов церия больше, чем у нов стронция. Ход движения фронта ионов соответствует картине ра- ты адсорбционного слоя для газовой молекулярной сорбции, данной свое время Н. А. Шиловым. Наши данные могут быть вполне уложены известную математическую зависимость между временем защитного йствия (время фильтрации раствора) и длиной слоя адсорбента. Нами учался ряд параметров динамики адсорбции. Так, устанавливалось ияние концентрации ионов металла в растворе, скорости фильтрации, пентности сорбируемого иона и кислотности раствора.

На рис. 9, 10, 11 и 12 приведены кривые профилей работающих оев в зависимости от изменения различных параметров.

Рис. 9 характеризует влияние концентраций ионов Sr^{2+} и Ce^{3+} на спределение ионов в работающем слое адсорбента. По мере увеличения нцентрации сорбирующихся ионов слой сжимается. Для ионов Sr^{2+} при

концентрации, равной 0.3, кривая падает почти перпендикулярно к оси абсцисс и больше не меняется при дальнейшем увеличении концентрации ионов стронция. Профиль кривой для ионов церия несколько более пологг, но также делается постоянным при тех же концентрациях, что и для ионов стронция.

Рис. 10 иллюстрирует влияние скорости фильтрации раствора на профиль кривой. При изменении объемной скорости от 0.5 до 6 *мл/см² мин*, т. е. в 12 раз, длина работающего слоя меняется примерно в 2 раза. Отчетливой разницы для динамики сорбции ионов двухвалентного стронция и трехвалентного церия здесь не наблюдается.

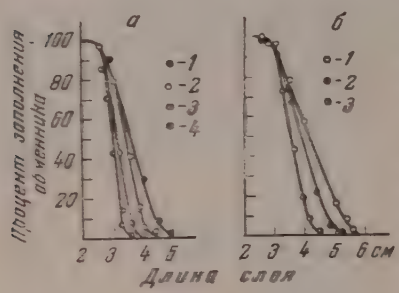


Рис. 9. Влияние концентрации фильтруемого раствора на размытие фронта сорбции *а* — ионов Sr^{2+}: *1* — в 0.005 *N* растворе; *2* — в 0.01 *N* растворе; *3* — в 0.1 *N* растворе; *4* — 0.3 и 0.4 *N* растворах $SrCl_2$ и *б* — Ce^{3+}: *1* — в 0.01 *N* растворе; *2* — в 0.1 *N* растворе; *3* — в 0.3 и 0.5 *N* растворах $CeCl_3$. Объемная скорость фильтрации равна 0,5 *мл/см² мин*

На рис. 11 можно сравнить размытие фронта ионов стронция и церия при одинаковых концентрациях фильтруемого раствора. Как мы уже отмечали, для ионов церия наблюдается бо́льшее размытие, чем для ионов стронция.

Влияние кислотности иллюстрируется рис. 12. Примерно одно и то же размытие наблюдается для церия при концентрациях кислоты, отличающихся в 4 раза.

Вид профиля работающего слоя показывает, что в динамике сорбции существенную роль играют явления торможения. Помимо переноса ионов к местам адсорбции и от них возможно также влияние времени установления равновесия адсорбции. Роль этих двух факторов в динамике сорбции скажется в явлениях десорбции и размытии фронтов хроматографических волн.

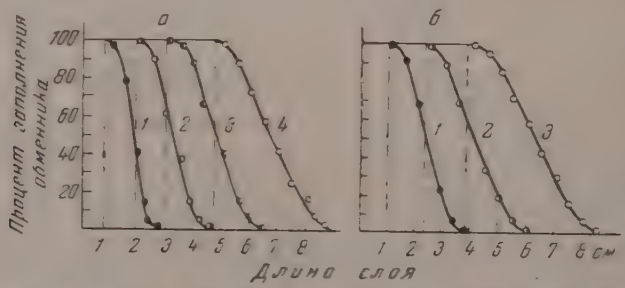


Рис. 10. Влияние скорости фильтруемого раствора на размытие фронта сорбции ионов *а* — Sr^{2+}: из 0.01 *N* раствора $SrCl_2$: *1* — объемная скорость потока 0.5; *2* — 1.22; *3* — 3; *4* — 6 *мл см²мин* и *б* — Ce^{3+} из 0.1 *N* раствора $CeCl_3$: *1* — объемная скорость потока 0,5; *2* — 3; *3* — 6 *мл/см²мин*

В дальнейших наших статьях мы еще остановимся на этих вопросах.

Исследование влияния объемной скорости растворов показало, что скорость движения фронта линейно возрастает с увеличением объемной скорости фильтруемых растворов, что следует из формулы Н. А. Шилов

$$w = u \frac{c_0}{q_{Me^{z+}} + z c_0}, \quad (\ldots$$

е w — скорость движения по шихте концентрационной точки при режиме раллельного переноса; c_0 — концентрация фильтруемого раствора; .е — адсорбированное количество иона; α — доля междучастичного ъема в шихте (в нашем случае $\alpha = 0{,}5$); u — объемная скорость фильт- емого раствора.

Если выразить u в *см³/см²мин*, то она по абсолютной величине равна інейной скорости движения жидкости по всему сечению шихты.

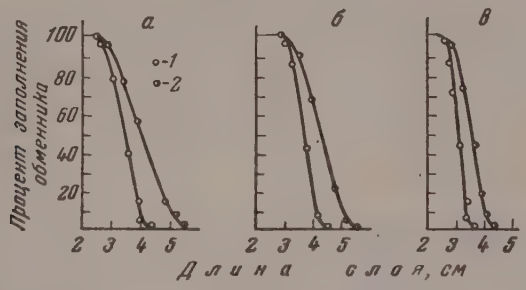


Рис. 11. Зависимость размытия фронта сорбции от валентности иона *а* — 0,01 *N* раствор; *б* — 0,1 *N* раствор; *в* — 0,3 *N* раствор, *1* — Sr^{2+}; *2* — Ce^{3+}

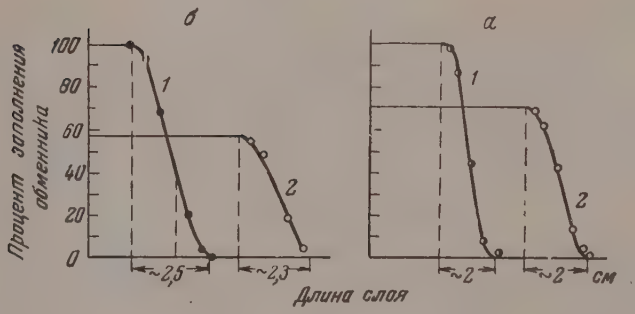


Рис. 12. Влияние кислотности фильтруемого раствора на размытие фронта сорбции ионов *а* — Sr^{2+}: *1* — $c_{H^+} \sim 10^{-3} N$; *2* — $c_{H^+} \sim 1{,}2\ N$ и *б* — Ce^{3+}: *1* — $c_{H^+} \sim 10^{-3}\ N$; *2* — $c_{H^+} \sim 0{,}3\ N$. Концентрация ионов металла в растворе — 0,1 *N*. Объемная скорость потока — 1,0 *мл/см²·мин*.

В изученных нами условиях, как показывают данные по изотермам Sr^{2+} и Ce^{3+}, $c_{Me} \ll q_{Me}$ и уравнение (3) можно упростить:

$$w = u\frac{c_{Me}}{q_{Me}}. \tag{4}$$

Используя это уравнение, можно произвести расчет скорости движения фронтов ионов в зависимости от величины заполнения адсорбента.

В случае крутого падения кривой фронта этот расчет должен быть совершенно точным. Для пологих профилей фронта такой расчет должен давать тем более правильные данные, чем симметричнее профиль фронта и чем быстрее наступает равновесие в слое.

В табл. 5 приведены данные расчета.

Таблица 5

Расчет скоростей движения фронтов в динамике сорбции ионов Sr^{2+} и Ce^{3+}

Адсорбированный ион	c_{Me} $\frac{г\text{-}экв}{л}$	c_H $\frac{г\text{-}экв}{л}$	u_0 $\frac{мл}{см\ мин}$	$q_{равн}$ $\frac{мг\text{-}экв}{мл}$	Скорость движения фронта см/час	
					$w_{расч.}$	$w_{эксп.}$
Sr^{2+}	0,005	10^{-3}	0,5	1,88	0,080	0,072
	0,01	10^{-3}	0,5	1,89	0,16	0,149
	0,1	10^{-3}	0,5	1,87	1,58	1,46
	0,01	10^{-3}	1,22	1,90	0,38	0,35
	0,01	10^{-3}	3,0	1,90	0,95	0,86
	0,01	10^{-3}	6,0	1,90	1,90	1,72
	0,1	0,3	0,5	1,32	2,20	1,99
Ce^{3+}	0,01	10^{-3}	0,5	1,86	0,16	0,14
	0,1	1,2	0,5	1,08	2,75	2,40

Адсорбированные количества рассчитывались нами по уравнению Б. П. Никольского. Константы обмена, приведенные ранее, пересчитывались на величины, отнесенные к единице объема шихты.

Так как 1 *г* воздушно-сухого адсорбента в набухшем состоянии занимает объем в 2,05 *мл* то из уравнения Б. П. Никольского:

$$q_{Me} = K_0^z \frac{\gamma_{Me}\, c_{Me}}{\gamma_H^z\, c_H^z}\, q_H^z \qquad (5)$$

мы получаем

$$K_0 = \frac{K}{2{,}05^{(z-1)/z}}, \qquad (6)$$

где K_0 — константа обмена, рассчитанная на 1 *мл* шихты.

Отсюда мы получаем

$$K_{Sr}^0 = 2{,}46,$$
$$K_{Ce}^0 = 4{,}74$$

Коэффициенты активности в нашем расчете заполнений адсорбента мы учитывали так же, как это мы делали при расчете изотерм.

Данные табл. 5 показывают, что наши данные хотя и близки к экспериментальным, но все же несколько меньше последних. Причиной этого по всей вероятности является неучет сжатия адсорбента. Эта величина ($\sim 8\%$) отражается на значении константы обмена и тем самым должна изменить и расчетные значения скоростей движения фронтов стронция и церия.

ВЫВОДЫ

1. Для изучения явления динамики сорбции вытеснительной и комплексообразовательной хроматографии многовалентных ионов Sr^{2+} и Ce^{3+} была разработана радиометрическая методика регистрации движения зон в колонке.

2. В качестве радиоактивных изотопов были использованы Sr^{89} и Ce^{144}. При помощи последних были получены изотермы ионного обмена на сильнокислом адсорбенте КУ-2, имеющем функциональную группу HSO_3^-.

3. Изучение динамики сорбции в зависимости от скорости фильтрования растворов, от концентрации сорбируемых ионов, от концентрации кислоты и от валентности иона показало, что в динамике хроматографических процессов явления торможения накладывают свой отпечаток на профиль волн, размывая их.

4. Для концентраций ионов Sr^{2+} и Ce^{3+} выше 0,3 N роль явлений торможения настолько мала, что может не учитываться при малых скоростях фильтрации ионов (~ 1 *мл/см²·мин*).

5. Расчет скоростей движения фронта ионов по уравнению Н. А. Шилова дает удовлетворительные результаты.

Поступила
19. VI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

С. Ю. Елович и Н. Н. Маторина, Журн. физ. химии, **30**, 69, 1956.
В. В. Рачинский, Сб. Теория и практика применения ионообменных материалов, М., 1955, стр. 90.
Г. Харнед и Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, ИИЛ, 1953, стр. 359, 575.
T. Spedding, P. Porter, J. Wright, Journ. Amer. Chem. Soc., 74, 2481, 1952.
R. Robinson, Journ. Amer. Chem. Soc., 59, 84, 1937.

A STUDY OF THE CHROMATOGRAPHY OF MULTIVALENT IONS WITH THE AID OF LABELLED ATOMS

I. THE ADSORPTION OF SR^{2+} AND OE^{3+} IONS UNDER STATIC AND DYNAMIC CONDITIONS

S. Yu. Elovich **and** ***V. N. Prusakov***

(*Moscow*)

Summary

Adsorption isotherms on KU-2, a strongly acid organic cationite with HSO^-_3 functional groups, have been obtained with the aid of Sr^{89} and Ce^{144} isotopes. A radiometric appliance has been designed for measuring directly in dynamic sorption the movement along the column of the chromatographic zones.

It has been shown that with the aid of the exchange constants obtained the rate of motion of the chromatographic zones may be computed. It was pointed out that in the concentration range of Sr^{2+} and Ce^{3+} ions below 0.3 N and for small space velocities, retardation of the adsorption process must be accounted for.

АКТИВАЦИЯ АНОДНОГО ПРОЦЕССА НЕБОЛЬШИМИ КОЛИЧЕСТВАМИ КИСЛОРОДА

Р. Х. Бурштейн и В. И. Лукьянычева

По мнению большинства исследователей, железо при поглощении кислорода переходит в пассивное состояние [1]. Однако имеются экспериментальные факты, свидетельствующие о возможности некоторой активации железа кислородом.

В работах Р. Х. Бурштейн, Н. А. Шумиловой и К. А. Гольберга а также Н. А. Шумиловой и Р. Х. Бурштейн [2] исследовано влияние кислорода, поглощенного из газовой фазы, на процесс анодного окисления железа в щелочи и показано, что на кривой, выражающей зависимость потенциала от количества пропущенного электричества, длина задержки при потенциале, соответствующем процессу образования двухвалентного железа, сначала возрастает по мере увеличения количества поглощенного кислорода, что указывает на активацию железа, а при дальнейшем росте количества кислорода уменьшается, что свидетельствует о пассивации железа. Максимум активности по этим данным соответствует поглощению $1.2 \cdot 10^{15}$ молекул O_2 на 1 *см*^{2} истинной поверхности железного электрода*. Полная пассивация электрода, т. е. состояние, при котором уже не происходит образования двухвалентного железа, наступает при поглощении $4 \cdot 10^{15}$ молекул на 1 *см*^{2} истинной поверхности. Полученные данные указывают на облегчение протекания анодного процесса при поглощении небольших количеств кислорода. Для того чтобы иметь более ясное представление о механизме указанных явлений, представляло интерес исследовать кинетику анодного окисления железа путем снятия поляризационных кривых, выражающих зависимость между потенциалом электрода и плотностью тока.

МЕТОДИКА

Прибор, в котором производились опыты, описан в [2]. Примененная методика представляет сочетание адсорбционно-вакуумного метода с электрохимическими. Железные пластинки, видимая поверхность которых равна 15 *см*^{2}, трижды восстанавливались в водороде при 600° С и обезгаживались в вакууме при 800° С.

В опытах, где исследовалось влияние кислорода, поглощенного из газовой фазы после обезгаживания железо приводилось в соприкосновение с определенным количеством кислорода. Так как адсорбция кислорода на железе практически необратима то кислород, оставшийся в газовой фазе, можно было откачать, не изменяя количества его, поглощенного железом. Необратимость адсорбции кислорода была проверена следующим образом. После откачки кислорода окисная пленка восстанавливалась в водороде и определялось количество водорода, которое идет на ее восстановление. Опыты показали, что кислород, поглощенный железом при низком давлении и комнатной температуре, и водород, затраченный на восстановление образовавшейся окисной пленки, находятся в стехиометрических соотношениях.

После обезгаживания и поглощения кислорода прибор отпаивался от вакуумной установки, железо приводилось в соприкосновение с обезгаженным раствором NaOH и исследовалось влияние поглощенного на железе кислорода на ход поляризационных

---

* Пользуюсь случаем указать, что в работе Н. А. Шумиловой и Р. Х. Бурштейн [2] при печатании была допущена ошибка. На рис. 1 кривые *4* и *5* соответствуют поглощению кислорода в количестве не 1,24 и $1,76 \cdot 10^{15}$, а 1,04 и $1,26 \cdot 10^{15}$ молекул на 1 *см*^{2}. Максимум активности, как это правильно изображено на рис. 2 той же работы, соответствует $1.2 \cdot 10^{15}$ молекул на 1 *см*^{2} истинной поверхности (*Р. Б.*)

ивых и на выход электрохимического процесса*. Раствор NaOH готовился путем разжения амальгамы натрия в дважды перегнанной воде. Способ приготовления ампул обезгаженным раствором описан в [2]. Железные электроды изготовлялись из пластинок, полученных прокаткой спектрально чистого железа «Хильгер». Истинная поверхность этих электродов определялась по методу, описанному в одной из наших предущих работ [2], по количеству хемосорбированного кислорода. Истинная поверхсть железных пластинок, примененных в наших опытах, была в 3,7 раза больше видимой.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты, полученные при исследовании влияния поглощенного кислорода на ход поляризационных кривых в растворе 0,25 *N* NaOH, приведены на рис. 1. Из этих данных видно, что при увеличении количества поглощенного кислорода на поверхности чистого железа вначале наблюдается смещение анодных кривых в сторону более отрицательных потенциалов, что свидетельствует его активации. При дальнейшем увеличении поглощенного кислорода кривые анодной поляризации смещаются в сторону более положительных потенциалов и происходит пассивация железного электрода. Как видно из рис. 1, сдвиг потенциала в отрицательную сторону при поглощении кислорода в количестве $0{,}9\cdot10^{15}$ *молекул/см*^{2} истинной поверхности равен 25 mV, что соответствует увеличению скорости анодного процесса 7 раз ($b = 0{,}030$V). При поглощении $3{,}3\cdot10^{15}$ молекул на 1 *см*^{2} истинной поверхности происходит сдвиг поляризационных кривых в положительную сторону на 200 mV. На рис. 2 представлена зависимость между потенциалом при плотности тока $1\cdot10^{-7}$ A/*см*^{2} истинной поверхности и количеством поглощенного кислорода (*a*). Из этих данных видно, что максимальное смещение потенциала в отрицательную сторону, вызванное кислородом, соответствует посадке $1{,}2\cdot10^{15}$ молекул на 1 *см*^{2} истинной поверхности.

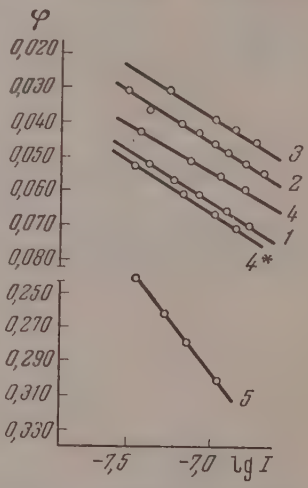


Рис. 1. Влияние поглощенного кислорода на ход поляризационных кривых. *1* — чистое железо; *2*, *3*, *4*, *5* — железо, которое поглотило соответственно $0{,}6\cdot10^{15}$, $0{,}9\cdot10^{15}$; $2\cdot10^{15}$ и $3{,}3\cdot10^{15}$ молекул кислорода на 1 *см*^{2} истинной поверхности

В другой серии опытов, проведенных в растворе 0,28 *N* NaOH, сдвиг поляризационных кривых в отрицательную сторону был несколько меньше. Максимальный сдвиг потенциала был равен 24 mV, что соответствовало увеличению скорости анодного окисления железа в 3,5 раза ($b = 0{,}038$V). Меньшее влияние кислорода в этих опытах по сравнению с результатами, приведенными на рис. 1, связано, по-видимому, с тем, что в этой серии опытов электролит находился в ампулах в течение 2 мес., и при этом могло произойти извлечение из стекла некоторого количества кремневой кислоты.

Активация железа поглощенным кислородом видна также из рис. 3, где представлена зависимость между потенциалом и плотностью тока в растворе 0,75 *N* NaOH. В этом случае поглощение $0{,}6\cdot10^{15}$ молекул O_2 на 1 *см*^{2} сдвигает потенциал электрода в отрицательную сторону на 35 mV, что соответствует увеличению скорости анодного процесса в 5,2 раза.

---

* Под выходом электрохимического процесса подразумевается количество электричества, которое расходуется при анодной поляризации на процесс образования $Fe(OH)_2$ до прекращения его вследствие пассивации железа.

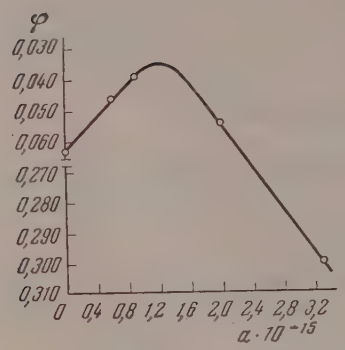


Рис. 2

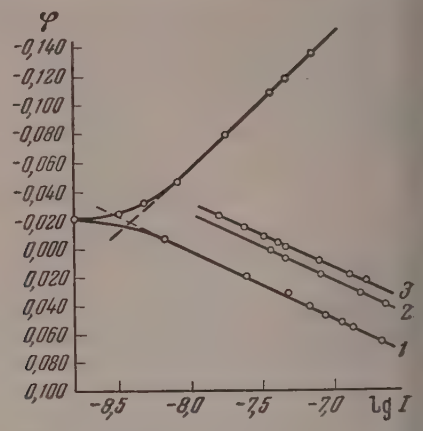


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость между потенциалом и количеством поглощенного кислорода при плотности тока $1 \cdot 10^{-7}$ А/см²

Рис. 3 Влияние поглощенного кислорода на ход поляризационных кривых в растворе 0,75 *N* NaOH. Кривые *1* и *4* относятся к чистому железу, а кривые *2* и *3* — к железу, которое поглотило кислорода соответственно $0{,}2 \cdot 10^{15}$ и $0{,}6 \cdot 10^{15}$ молекул на 1 см² истинной поверхности

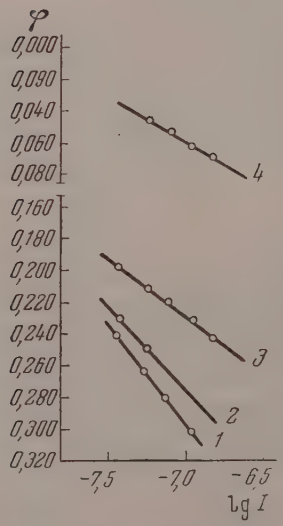


Рис. 4

Рис. 5

Рис. 4. Смещение со временем поляризационных кривых в растворе 0,25 *N* NaOH, поглотивших $3{,}2 \cdot 10^{15}$ молекул O_2 на 1 см² истинной поверхности. На кривых *1, 2, 3, 4* представлена зависимость между потенциалом и плотностью тока через 5, 40, 130 и 280 мин. после начала опыта

Рис. 5. Зависимость потенциала от количества прошедшего электричества. Кривая *1* — чистое железо; кривые *2, 3, 4, 5* относятся к железу, которое поглотило соответственно $0{,}6 \cdot 10^{15}$; $0{,}9 \cdot 10^{15}$; $2 \cdot 10^{15}$ и $3{,}3 \cdot 10^{15}$ молекул кислорода на 1 см² истинной поверхности.

Следует отметить, что при посадке на поверхность железа кислорода количестве, превышающем то, которое обеспечивает активацию железа, аблюдается смещение поляризационных кривых, выражающих зависи-ость между потенциалом и плотностью тока, со временем в отрицатель-ую сторону. Результаты этих опытов видны из рис. 4, где показано сме-ение со временем поляризационных кривых, снятых в растворе 0,25 N aOH на электроде, поглотившем $3{,}2\cdot10^{15}$ молекул O_2 на 1 $см^2$ истинной верхности. Смещение потенциала в отрицательную сторону видно так-е из рис. 1, где кривая *4* через 40 мин. сместилась в положение *4**. Про-есс самоактивации железа в щелочи анало-ичен процессу активации железа в кислых створах, но протекает чрезвычайно медлен-о. Однако при самоактивации железа в елочи после поглощения из газовой азы кислорода не происходит полного сня-ия окисной пленки, а на его поверхности, ак было показано для порошкового елеза в работе А. Н. Шурмовской и . Х. Бурштейн [3], остается кислород в ко-ичестве примерно $2\cdot10^{15}$ молекул на 1 $см^2$, ияющий на саморастворение и перенапря-ение водорода на железе.

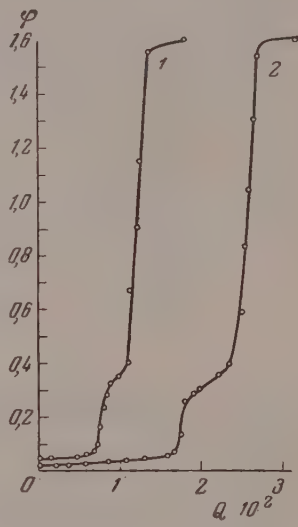


Рис. 6. Зависимость потенциала от количества прошедшего электричества. Кривая *1* — чистое железо; кривая *2* — железо, которое поглотило $0{,}6\cdot10^{15}$ молекул на 1 $см^2$ истинной поверхности.

Активация электрода небольшими коли-ествами поглощенного кислорода и пасси-ация при поглощении больших количеств сследовалась нами также путем измерения ависимости между потенциалом (φ) и коли- еством прошедшего электричества (Q). Результаты опытов, которые были прове-ены в 0,25 и 0,75 N NaOH при плотности ока $1{,}4\cdot10^{-7}$ $А/см^2$, представлены на рис. 5 6. Из рис. 5 видно, что в растворе 0,25N aOH при наличии на поверхности железа ислорода в количестве $0{,}9\cdot10^{15}$ *молекул/см²* ыход электрохимического процесса увели-ивается в 7,3 раза по сравнению с выходом лектрохимического процесса на чистом же-езе. В растворе 0,75 N NaOH (рис. 6) выход электрохимического про-есса на железе, поглотившем $0{,}6\cdot10^{15}$ молекул $O_2/см^2$ (кривая 2), величивается в 2,4 раза по сравнению с чистым железом (кривая *1*).

Последние результаты находятся в согласии с данными Н. А. Шуми-овой и Р. Х. Бурштейн. Выход электрохимического процесса при погло-ении небольших количеств кислорода увеличивается, а при поглощении оличеств кислорода, больших $1{,}2\cdot10^{15}$ *молекул/см²*, уменьшается. Резуль-аты, выражающие зависимость между количеством кислорода a, погло-енного железом, и выходом электрохимического процесса в растворе ,25N NaOH, изображены на рис. 7. Для сравнения активирующего дей-твия кислорода в растворах разной концентрации возьмем опыты, в ко-орых количество кислорода равно $0{,}6\cdot10^{15}$ *молекул/см²*. Если учесть, что растворе 0,1N NaOH выход электрохимического процесса в этих усло-иях увеличивается в 17 раз [2], а в растворе 0,25 и 0,75 N—соответственно ,9 и 2,4 раза, то из этих данных следует, что активирующее действие кис-ородa Q_1/Q_0 на выход электрохимического процесса, как видно из рис. 8, приближенно обратно пропорционально концентрации щелочи (c) (Q_1 — ыход электрохимического процесса на железе, содержащем $0{,}6\cdot10^{15}$ $O_2/см^2$ истинной поверхности, а Q_0 — выход электрохимического процес-а на чистом железе). Скорость анодного процесса при тех же количествах ислорода в растворах 0,25 и 0,75N меняется соответственно в 4 и 5,2 раза,

т. е. скорость анодного процесса с ростом концентрации несколько возрастает. Таким образом, в растворе 0,25 N NaOH увеличение скорости анодного процесса, вызванного поглощенным кислородом, несколько меньше изменения выхода электрохимического процесса, в то время как в растворе 0,75 N скорость анодного процесса возрастает сильнее, чем выход электрохимического процесса.

Весь комплекс данных по влиянию кислорода, поглощенного из газовой фазы, на протекание электрохимических процессов в растворах щелочи приводит к выводу, что действие этого кислорода сохраняется, несмотря на значительное растворение железа, достигающее десятков атомных слоев. Это указывает, что при анодном окислении происходит частичное снятие кислорода, посаженного из газовой фазы. Однако активирующее действие посаженного кислорода с увеличением числа снятых

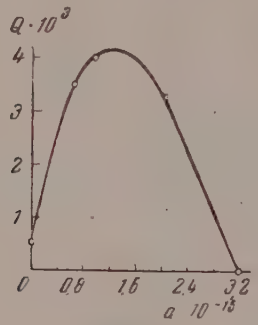


Рис. 7

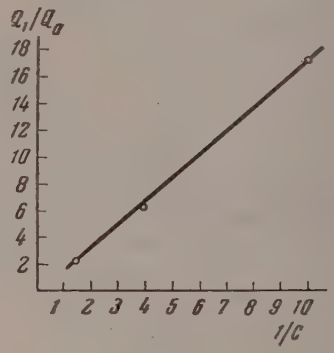


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость между количеством кислорода, поглощенного железом, O_2 и выходом электрохимического процесса в растворе 0,25 N NaOH

Рис. 8. Зависимость активирующего действия от концентрации NaOH

слоев железа, подвергнутого окислению, постепенно уменьшается: этим и объясняется более слабая активация, которая наблюдается при более высоких концентрациях щелочи, так как увеличение концентрации щелочи приводит к увеличению выхода электрохимического процесса, т. е. к увеличению числа слоев, снимаемых при анодной поляризации.

Следует отметить, что существующие теории пассивности металлов, основанные, как на объяснении этого явления кроющей окисной пленкой [4], так и те, которые объясняют пассивацию металлов небольшими количествами кислорода, соответствующим долям монослоя [5], не учитывают всего многообразия явлений, наблюдаемых при взаимодействиях металлов с кислородом. На основе этих теорий нельзя объяснить активирующее действие кислорода, поглощенного из газовой фазы, на электрохимические процессы.

Вопрос о механизме пассивации железа кислородом в растворах электролитов тесно связан с механизмом первичной стадии окисления металла. На основе работ, проведенных нами с целью изучения механизма пассивации железа кислородом методом контактной разности потенциалов, можно установить связь между работой выхода электрона и электрохимическим поведением электрода.

В работах [6], в которых исследовалось влияние поглощенного на железе кислорода на контактную разность потенциалов, показано, что небольшие количества поглощенного кислорода уменьшают работу выхода электрона из железа. После поглощения некоторого количества кислорода работа выхода начинает возрастать. Эти опыты были выполнены термо

ектронным методом, причем железный анод излучением катода нагре-ся до 100° С, что несколько затрудняло сопоставление результатов, лученных при измерении контактной разности потенциалов с данными ектрохимических измерений, проводившихся при 20° С. Это сопостав-ние можно, однако, признать справедливым в связи с аналогичными зультатами, полученными позднее Антес и Хакерманом [7], при иссле-вании влияния поглощенного кислорода на работу выхода электрона железа конденсаторным методом при комнатной температуре.

Для объяснения наблюдаемого уменьшения работы выхода в присут-вии поглощенного кислорода в работах Р. Х. Бурштейн, М. Д. Суровой И. А. Зайдемана [6] было высказано предположение о подползании кис-рода под верхний слой металла, приводящем к образованию двойного ектрического слоя, повернутого положительной обкладкой наружу.

Приведенные данные позволяют установить связь между влиянием по-щенного кислорода на пассивность металла и на работу выхода элек-она.

Отличие действия кислорода, посаженного на железо из газовой фазы, действия кислорода, посаженного при анодном окислении, связано, видимому, с тем, что в последнем случае поверхностные окислы гидра-рованы, что препятствует подползанию кислорода под верхний слой омов железа.

Выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за интерес к этой ра-те.

ВЫВОДЫ

Путем сочетания адсорбционно-вакуумного и электрохимических ме-дов исследовано влияние определенных количеств кислорода, погло-енных железом, на скорость анодного окисления и выход электрохими-ского процесса в 0,25 и 0,75 N растворах NaOH. Показано, что по мере величения количества поглощенного железом кислорода до $1{,}2\cdot10^{15}$ *мо-кул/см*^{2} истинной поверхности скорость анодного окисления и выход ектрохимического процесса увеличиваются. При дальнейшем увелич-ии количества кислорода скорость анодного окисления и выход электро-имического процесса уменьшаются. При наличии $3{,}5\cdot10^{15}$ *молекул/см*^{2} оисходит сильная пассивация. По мере пребывания такого железа в елочи происходит самоактивация. Полученные результаты сопоставлены данными по влиянию кислорода, поглощенного железом, на работу ыхода электрона.

Академии наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
28.VI .1956

ЛИТЕРАТУРА

. Evans, Metallic corrosion, passivity and protection, 1946; В. А. Кистяковский, Электрохимия, 1916; I. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc., 39, 1380, 1918; Б. Н. Кабанов, Д. И. Лейкис, Журн. физ. химии, 20, 9, 1946; Bonhoeffer, Zs. Elektroch., 59, 594, 1955.
. Р. Х. Бурштейн, Н. А. Шумилова, К. А. Гольберг, Журн. физ. химии, 20, 789, 1946; Н. А. Шумилова и Р. Х. Бурштейн, ДАН, 61, 475, 1948.
. З. Н. Шурмовская и Р. Х. Бурштейн, Журн. прикл. химии, 30; № 7, 1957.
. Evasn, Metallic corrosion, passivity and protection, 1946.
. Б. В. Эршлер, Труды II конфер. по коррозии металлов, 1943; Б. Н. Кабанов, Д. И. Лейкис, Журн. физ. химии, 20, 9, 1946; ДАН, 58, 8, 1947.
. Р. Х. Бурштейн, М. Д. Сурова, И. А. Зайдеман, Журн. физ. химии, 24, 214, 1950; Р. Х. Бурштейн, М. Д. Сурова, ДАН, 61, 75, 1948.
. Antes a. Hackerman, Journ. Appl. Phys., 22, 1395, 1951.

THE ACTIVATION OF THE ANODIC PROCESS BY SMALL AMOUNTS OF OXYGEN

R. Kh. Burshtein* and *V. I. Lukyanycheva

(Moscow)

Summary

By a combination of vacuum-adsorption and electrochemical methods the effec of given amounts of iron sorbed oxygen on the rate of anodic oxydation and on the effi ciency of the electrochemical process has been studied in 0.25*N* and 0.75*N* NaOH solu tions. It has been shown that as the amount of the oxygen increases to 1.2×10^{15} *molecules cm*^{2} of true surface, there is an increase in the anodic oxidation rate and in curren efficiency. On further increase in oxygen the oxidation rate and efficiency decrease Strong passivation sets in at 3.5×10^{15} *molecules/cm*^{2}. Keeping such iron in the alkalin solution leads to its gradual auto-activation. The results obtained have been compare with data on the effect of the iron sorbed oxygen on the work of emission of an electron

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДНОГО ОБМЕНА С ЖИДКИМ ФТОРИСТЫМ ДЕЙТЕРИЕМ

Я. М. Варшавский, М. Г. Ложкина, А. И. Шатенштейн

В результате изучения реакций изотопного обмена водорода в ароматических соединениях, растворенных в жидком DBr, был накоплен обширный материал, характеризующий связь между их строением и способностью вступать в реакции электрофильного замещения [1—4]. В дальнейшем, с целью выяснения влияния диэлектрической постоянной среды на скорость водородного обмена в органических соединениях, в качестве растворителя и донора дейтерия был применен жидкий DF [5]. Представляло интерес подробнее изучить изотопный обмен водорода с ним и сопоставить результаты опытов, выполненных с DF и DBr.

В предыдущей статье [6] описаны способ получения больших количеств чистого фтористого водорода, обогащенного дейтерием, и методика исследования обменных реакций с ним. В этой статье приведены качественные данные о растворимости ряда органических соединений в жидком HF, а также о влиянии добавок BF_3 на растворимость веществ и окраску растворов. Изложены результаты определения величины коэффициента распределения дейтерия между связью H—F и ароматической C—H связью. Представлены результаты измерений скорости водородного обмена с бензолом, антраценом, нафталином и фенантреном, а также результаты опытов, проведенных с некоторыми производными бензола и представителями насыщенных углеводородов.

РАСТВОРИМОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ЖИДКОМ HF И ОКРАСКА РАСТВОРОВ

Поскольку обмен с жидким DF проводился в металлической аппаратуре, пришлось отдельно поставить опыты в прозрачных сосудах из кварца для выяснения условий, при которых обменные реакции могут быть осуществлены в растворах, и проверить, как изменяются растворимость и цвет растворов при добавлении BF_3. Изучено поведение 40 различных веществ в интервале от ~20 до 50°C в отсутствие воздуха. При навесках веществ 0,2—0,5 *г* концентрация растворов варьировалась в пределах от 7,0 до 42 *г* вещества в 1000 *г* HF, а содержание BF_3 в них составляло 0,1—0,5 моль/1000 *г* HF.

Хорошо растворяются в жидком HF кислород- и азотсодержащие вещества (фенол, дифенилкарбинол, бензофенон, ацетофенон, бензойная кислота, анизол, дифениловый эфир, этилацетат, анилин, диметиланилин, дифениламин, трифениламин, ацетамид, бензамид, нитробензол, *о*- и *м*-динитробензолы).

Многие ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилол, мезитилен, гексаметилбензол, антрацен, дифенилэтилен) в указанных условиях заметно растворяются в HF, и для них может быть измерена скорость обмена в растворе. Некоторые же ароматические углеводороды (нафталин, β-метилнафталин, тетралин, фенантрен, дифенил, дифенилметан, трифенилметан), а также насыщенные углеводороды (циклогексан, метилциклогексан, декалин, *н*-гексан, изооктан, 3-этилпентан) мало растворимы.

Часть из названных углеводородов образует в жидком HF окрашенные растворы (антрацен — желто-зеленый, *м*-ксилол, дифенилметан и трифенилметан — желтый, мезитилен и гексаметилбензол — ярко-желтый, дифенилэтилен — ярко-оранжевый, β-метилнафталин — оранжевый). Добавление BF_3 приводит не только к резкому увеличению растворимости (бензол, нафталин, фенантрен, антрацен и др.), но также к возникновению окраски (бензол, толуол, *п*-ксилол, хлорбензол, метилциклогексан, декалин — желтая, дифенил — желто-зеленая, нафталин — красная, фенантрен—вишневая) или же к увеличению ее интенсивности (антрацен, *м*-ксилол, мезитилен, гексаметилбензол, β-метилнафталин, трифенилметан, нитробензол и др.).

Наши наблюдения относительно растворимости в основном согласуются с соответствующими данными Фреденхагена и Каденбаха [7] и Клатта [8]. Исключением является дифениловый эфир, который согласно сообщению Клатта не растворим в HF. Что же касается окраски растворов, то в ряде случаев наши наблюдения не подтверждают наблюдения Клатта, который, например, указывает, что раствор толуола в HF окрашен в красно-коричневый цвет, тогда как в действительности этот раствор бесцветен и окрашивается в желтый цвет при добавлении BF_3. Расхождения обнаружены также для растворов тетралина и анизола.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЕЙТЕРИЯ α

Для установления числа обменявшихся атомов n [9]* и для возможности проведения изотопного анализа растворителя методом, принятым в работе [6], надо знать коэффициент распределения дейтерия (α) между связями C—H и H—F. Для его определения выбрана система C_6H_6— HF, поскольку все атомы водорода в бензоле равноценны, и обменное равновесие при комнатной температуре устанавливается быстро (30—40 мин.) **. Равновесие достигали с двух сторон. В опытах по прямому обмену определяли концентрацию дейтерия в растворителе независимо двумя методами — «содовым» *** и масс-спектроскопическим [6] ****, а при обратном обмене — между жидким фтористым водородом и дейтерированным органическим веществом, принимали ее равной нулю. В табл. 1 приведены данные по определению величины α при 20°. Приняты следующие обозначения: c — концентрация вещества (моль/1000 *г* растворителя); $c_р^0$ —концентрация дейтерия (ат. %) в растворителе в начале опыта; $c_в^0$ и $c_в$— концентрация дейтерия (ат. %) в веществе соответственно в начале и конце опыта.

Среднее значение α = 1,16. Эта величина, которой мы пользовались при расчетах, согласуется с ориентировочным значением α = 1,1, полученным в первой работе [5], а также весьма близка к значению α = 1,22, вычисленному из спектральных данных [10].

РЕАКЦИИ ВОДОРОДНОГО ОБМЕНА

Бензол. Измерение скорости водородного обмена в бензоле выполнено с растворами, содержащими от 0,2 до 0,5 молей C_6H_6 в 1000 *г* DF при 25 и 50° С. Полученные результаты суммированы в табл. 2, где c — концентрация углеводорода (моль/1000 *г* растворителя), k — константа скорости, рассчитанная по уравнению первого порядка. Средние значения констант скорости равны $k_{25°} = 1 \cdot 10^{-3}$ сек.$^{-1}$, $k_{50°} = 4 \cdot 10^{-3}$ сек.$^{-1}$. Сравнение этих величин с константой скорости водородного обмена между

* При расчетах применяли формулу (10), см. [9].

** В опытах по определению α принимал участие В. В. Кузнецов.

*** «Содовый» метод состоял в изотопном анализе воды, полученной при реакции между навеской жидкого фтористого водорода и избытком соды.

**** Масс-спектроскопические анализы водорода были выполнены Г. Н. Трусовым, за что выражаем ему благодарность.

Таблица 1

Определение коэффициента распределения дейтерия α в системе HF — бензол

Время обмена, час.	c	c_B^0	c_B^0	c_B	α
		Прямой обмен			
43	0,25	1,52*	—	1,70	1,15
71	0,30	2,00	—	2,20	1,13
118	0,20	1,52*	—	1,75	1,18
163	0,30	1,52*	—	1,78	1,21
184	0,30	2,00	—	2,20	1,13
208	0,30	1,52*	—	1,73	1,17
280	0,20	2,00	—	2,25	1,17
					$\alpha_{ср} = 1,16$
		Обратный обмен			
49	0,27	—	50,1	1,83	1,17
190	0,32	—	50,1	2,22	1,18
232	0,30	—	50,1	1,98	1,13
					$\alpha_{ср} = 1,16$

* Измерено масс-спектрометрическим методом.

нзолом и DBr ($k_{20°} = 5 \cdot 10^{-8}$ сек.$^{-1}$) [3] показывает, что в случае DF корость обмена выше на 4,3 порядка. Столь большое различие в скостях обмена мы объясняем тем, что более высокая диэлектрическая остоянная жидкого DF (Д. П.$^{0°}_{HF} = 83,6$; Д. П.$^{25°}_{HBr} = 3,8$), а также знатительно большая полярность молекул этого растворителя ($\mu_{HF} = 1,9$; $_{HBr} = 0,78$ D) благоприятствуют присоединению дейтрона к молекуле нзола, обусловливающему возможность быстрого протекания обменной акции.

Имеющиеся в литературе данные показывают, что при растворении оматических углеводородов (Ar) в столь сильно ионизирующем кислом створителе, каким является жидкий HF, они присоединяют протон, разуя карбониевые ионы: $Ar + HF \rightleftarrows ArH^+ + F^-$. Такое предположе-е, впервые высказанное Гамметтом [11], впоследствие подтверждено ипетриком и Люборским [12] измерением электропроводности раство-в бензола и метилбензолов в жидком HF. Мюллер, Пикетт и Мулликен 3] рассчитали электронные переходы в ионе $C_6H_7^+$ и показали, что освной переход должен отвечать длине волны ~ 400 mμ; этот результат ходится в соответствии с проведенными Рейдом [14] измерениями спе-ров поглощения бензола и некоторых других ароматических углево-родов в жидком HF. Добавление BF_3 приводит к резкому ускорению мена водорода в бензоле. В его присутствии реакция заканчивается стрее, чем за 2—3 мин. Мы полагаем, что такое ускорение реакции вы-ано тем, что равновесие смещается в направлении образования кар-ниевых ионов* вследствие присоединения аниона растворителя (F^--иона) молекуле BF_3 по уравнению:

$$Ar + DF + BF_3 \rightleftarrows ArD^+ + BF_4^-$$

* По этой же причине повышается растворимость углеводорода и изменяется цвет о раствора при добавлении BF_3 [15].

Антрацен растворяется в жидком DF меньше, чем бензол. Поэтому для изучения скорости водородного обмена пришлось использовать несколько более разбавленные растворы (0,06—0,085 моль/1000 г DF) и измерять скорость обменной реакции только при 50°.

Опытами с растворами в жидком DBr [3] было ранее установлено, что скорость водородного обмена в антрацене приблизительно на 5 порядков выше, чем в бензоле. Учитывая отмеченное выше резкое ускорение водородного обмена между бензолом и DF по сравнению с DBr, можно было ожидать, что обмен между антраценом и DF произойдет неизмеримо быстро.

Таблица 2

Скорость водородного обмена в бензоле

Время обмена, мин.	c	c_p^0	c_B	n	$k \cdot 10^3$ сек$^{-1}$
			25°C		
7	0,20	1,49	0,47	1,6	0,8
12	0,25	1,49	1,07	3,7	1,3
15	0,35	1,49	0,88	3,1	0,8
15	0,30	1,49	0,86	3,0	0,8
17	0,25	1,49	1,26	4,4	1,3
17	0,35	1,49	1,05	3,7	0,9
17	0,50	1,49	1,00	3,5	0,9
20	0,20	1,49	1,38	4,8	1,4
30	0,20	1,80	1,70	5,0	1,0
					$k_{ср} = 1 \cdot 10^{-3}$
			50°C		
3	0,25	1,49	0,96	3,3	3
5	0,25	1,49	1,20	4,2	4
5	0,50	1,49	0,98	3,4	3
8	0,30	1,49	1,40	5,0	4
9	0,25	1,49	1,50	5,3	4
					$k_{ср} = 4 \cdot 10^{-3}$

Однако, как видно из табл. 2 и 3, суммарный обмен в антрацене даже за медлен по сравнению с бензолом. Среднее значение константы скорости усредненное по всем водородным атомам молекулы антрацена без учета их неравноценности, равно $k_{50°} = 4 \cdot 10^{-4}$ сек$^{-1}$, т. е. на один порядок ни же константы скорости обмена водорода в бензоле ($k_{50°} = 4 \cdot 10^{-3}$ сек.$^{-1}$).

При объяснении этого факта следует иметь в виду значительную сте пень ионизации антрацена в среде жидкого DF, которая подтверждается, частности, измерениями электропроводности растворов антрацена в жи ком HF, выполненными Клаттом [8]. Как свидетельствуют работы Голд и Лонга [16], дейтрон (или протон) присоединяется к молекуле антрац на легче всего в мезо-положении. Именно поэтому два атома водоро в антрацене быстро обмениваются на дейтерий с жидким DF (быстрее че за 5 мин.) тогда как обмен остальных восьми H-атомов замедлен. Мы пол гаем, что это вызвано трудностью последующего присоединения дейтр нов к присутствующим в растворе устойчивым ионам $[C_{14}H_{10}D]^+$. В этой причине добавление BF_3, вызывающее полную ионизацию антр цена*, может еще больше затормозить обмен водорода, хотя в друг случаях он и является активным катализатором. Действительно, из таб 3 видно, что при концентрации BF_3, равной 0,4 моль/1000 г растворит

* М. И. Темкин обратил наше внимание на возможность непосредственного пр соединения BF_3 к молекуле антрацена с последующим изменением характера расп деления электронной плотности, аналогично тому, как это имеет место в случае пр соединения протона.

Таблица 3

Скорость водородного обмена в антрацене

Время обмена, мин.	c	c_{BF_3}	c_p^0	c_B	n	$k \cdot 10^4$ сек.$^{-1}$
			50°C			
5	0,07	—	3,95	0,95	2,1	8
20	0,07	—	3,95	1,45	3,2	3
30	0,07	—	3,95	2,33	5,1	4
60	0,09	—	3,95	3,07	6,8	3
120	0,06	—	3,95	4,21	9,3	4
49 час	0,06	—	3,95	4,76	10,4	—
						$k_{ср} = 4 \cdot 10^{-4}$
			(комнатная темп.) ~ 20°C			
15	0,11	0,38	1,56	0,40	2,2	
16	0,10	0,38	3,95	0,64	1,4	
45	0,11	0,40	3,95	0,64	1,4	
47	0,11	0,45	3,60	0,48	1,2	
110	0,10	0,24	3,60	0,86	2,0	
120	0,16	0,45	3,60	0,62	1,5	
120	0,09	0,21	3,60	0,89	2,1	

я, при 25° и при длительности реакции 15—16 мин. $n \approx 2$; при увеличении продолжительности опыта до 2 час. в этих же условиях не удалось обменять больше двух атомов водорода *, тогда как в отсутствие BF_3, а то же время (при 50°) в обмен вступают 9 атомов водорода. Этим подтверждается высказанное выше предположение о причине замедления одородного обмена в антрацене, по сравнению с бензолом.

Нафталин и фенантрен. Вследствие малой растворимости тих веществ в жидком HF нельзя изучить кинетику обменных реакций. Ио той же причине эти реакции протекают очень медленно: в нафталине ри комнатной температуре за 700—800 час. обмениваются только 1—3 тома водорода. В фенантрене за 16 час. нельзя заметить признаков обена (при более длительных опытах фенантрен сильно осмоляется). Доавление BF_3 значительно увеличивает растворимость нафталина и феантрена. Это, видимо, следует связать с их ионизацией, так как расворы обоих веществ при добавлении BF_3 приобретают характерные окраски (красные). При этом обмен сильно ускоряется. Так, при 25° в теение 6 мин. для нафталина $n = 6{,}4$, а за 20 мин. успевает установиться бменное равновесие. В случае фенантрена через 35 мин. $n = 6{,}5$, а чеез 50 мин. $n = 9$.

Таким образом в присутствии BF_3 суммарная скорость обмена водорода в нафталине и фенантрене меньше, чем в бензоле, но больше, чем антрацене, тогда как скорость обмена с DBr растет в последоательности бензол $\ll$ нафталин $<$ антрацен. Если бы в обменной реакции DF участвовали молекулы углеводородов, то последовательность долкна была бы быть такой же. Естественным является заключение о том, то обращение скорости обмена в ряду бензол — нафталин — антрацен обусловлено ионизацией углеводородов при добавлении BF_3. Как указано выше, превращение антрацена в стабильные карбониевые ионы ограничивает обмен только двумя атомами водорода **, как мы предполагаем, — мезо-атомами.

---

* Более длительных опытов в присутствии BF_3 провести не удалось, так как антрацен начинает заметно осмоляться.

** Их обмен происходит очень быстро. Говоря об обращении ряда, мы учитывали реднюю скорость обмена.

Карбониевые ионы нафталина и фенантрена тоже образуются за счет присоединения дейтрона к одному из атомов углерода. В молекуле нафталина — это α-атомы, а в молекуле фенантрена — атомы в положениях 9 и 10. То обстоятельство, что обмен водорода в нафталине и фенантрене происходит быстрее, чем в антрацене, можно приписать меньшей степени ионизации этих веществ в растворе по сравнению с антраценом. В отличие от полициклических углеводородов в бензоле все атомы углерода равноценны; поэтому ионизация не может замедлить обменную реакцию в нем.

Изложенные выше результаты в сочетании с выводами о торможении водородного обмена между анионами и основаниями [17] подтверждают высказанное ранее [18] предположение о роли заряда субстрата и диэлектрической постоянной растворителя при реакциях водородного обмена в растворах

Производные бензола. Известно, что введение заместителей в бензольное кольцо изменяет характер распределения электронной плотности в молекуле, что, в свою очередь, должно сказаться на скорости водородного обмена. В табл. 4 приведены данные, характеризующие скорость обмена в некоторых замещенных бензола *. Короткие опыты выполнены при 25°С, длительные — при комнатной температуре (~20°).

Таблица 4

Скорость водородного обмена в производных бензола

Время обмена	c	c_{BF_3}	c_B^0	c_p^0	c_B	n
			Толуол			
4 мин.	0,25	—	—	1,54	1,02	4,6
6 мин.	0,20	—	—	1,54	1,05	4,8
136 час.	0,60	—	—	3,60	2,45	4,9
26 час.	0,15	—	3,74	—	1,40	5,0
240 »	0,25	—	3,74	—	1,46	4,9
137 »	0,25	0,26	—	3,95	2,95	5,2
			Мезитилен			
766 »	0,65	—	—	1,80	0,47	2,7
			Гексаметилбензол			
138 »	0,12	0,25	—	3,95	0,06	—
			Бензойная кислота			
2 »	0,25	—	—	3,60	0,60	0,9
140 »	0,15	0,44	—	3,95	0,92	1,2
			Нитробензол			
90 »	0,20	—	—	3,60	0,06	—
90 »	0,20	0,42	—	3,95	—	—

В толуоле и других метилбензолах Н-атомы кольца вступают в обмен легче, чем в случае бензола, тогда как Н-атомы метильных групп не обмениваются в течение длительного времени, даже в присутствии BF_3. Отсутствие обмена в CH_3-группах наблюдается не только в толуо-

* Опыты с фенолом, анизолом и дифениловым эфиром выполнены А. В. Веденеевым [19] совместно с нами.

е, но также в гексаметилбензоле. Для пяти Н-атомов кольца в молекуле олуола обменное равновесие достигается при 25° в течение 5—6 ин. Нижний предел усредненной константы скорости обмена этих Н-атомов составляет $k_{25°} = 2 \cdot 10^{-2}$ сек.$^{-1}$, т. е. она, по меньшей мере, а один порядок выше константы скорости обмена в бензоле при этой же емпературе. Большая скорость обмена мета-атомов водорода в толуоле, о сравнению со скоростью обмена в бензоле, свидетельствует о том, то введение CH_3-группы в бензольное кольцо повышает электронную лотность не только в орто- и пара-, но также и в мета-положениях. Этот ывод находится в соответствии с данными по водородному обмену толуола с жидким DBr [2, 4].

Как видно из данных, приведенных в табл. 4, водородный обмен в бенольном кольце бензойной кислоты и нитробензола, т. е. при наличии лектроотрицательных заместителей, не наблюдается при комнатной темературе в течение соответственно 140 и 90 час., даже в присутствии BF_3.

Насыщенные углеводороды. Вопрос об изотопном обмене водорода в насыщенных углеводородах представляет большой инерес. Имеющиеся в литературе данные относительно обмена с D_2SO_4 видетельствуют о том, что он происходит только при наличии третично-о атома углерода в молекуле углеводорода. Д. Н. Курсанов, В. Н. Сетина и др. [20], а также Отвос, Стивенсон, Вагнер и Бик [21] считают, то обмен связан с окислением третичного атома углерода серной кислой, в результате чего образуется ион карбония, который обладает спообностью вступать в реакции обмена в кислой среде, причем, по мнению ервых авторов, катионный центр перемещается внутри молекулы и пеедается от одной молекулы углеводорода к другой по цепи. Таким обраом обязательным условием протекания обменной реакции между насыденными углеводородами и D_2SO_4 признается наличие третичного атома глерода в молекуле углеводорода и акт окисления.

Измерение скорости водородного обмена между насыщенными углеодородами и жидким DF (так же как и с D_2SO_4) затруднено плохой их ростворимостью, вследствие чего скорость обменной реакции в значительой мере зависит от интенсивности перемешивания. Это обстоятельство следует иметь в виду при сопоставлении приведенных в табл. 5 резульатов опытов, выполненных с некоторыми алифатическими и алициклическими насыщенными углеводородами как содержащими, так и не содержащими третичный атом углерода. Перемешивание осуществлялось встряиванием ампул с реакционными смесями на качалке (150 качаний в инуту) при комнатной температуре (~20°). В случае длительных опытов >16 час.) пробирки встряхивались приблизительно 60—70% времени опыта. В опытах, проведенных в отсутствие BF_3, константы почти всех глеводородов (температура кипения, определенная по микрометоду Эмиха, и коэффициент преломления, измеренный при помощи рефрактоетра Аббе) заметно не изменялись. Исключением является декалин, который, судя по константам, превращался из *цис*-изомера в *транс*-изомер. В опытах, проведенных с добавлением BF_3, метилциклопентан через 2 часа в заметной степени изомеризовался в циклогексан; но метилциклогексан, даже в длительных опытах, не изменился; 3-этилпентан и -метилгептан уже через 2 часа подвергались крекингу.

Были предприняты попытки осуществить водородный обмен в *н*-гексане, *н*-гептане и *н*-октане. Однако в присутствии BF_3 (0,36 моль/1000 *г* DF) через 300 час. вещества полностью разлагались с образованием газообразных продуктов, а через 6 час., хотя часть вещества и оставалась неизменной, обмен водорода не был обнаружен.

Как видно из табл. 5, водородный обмен между насыщенными углеводородами и DF в отсутствие BF_3 происходит только при наличии третичного атома углерода. Однако в наших опытах, в отличие от опытов с D_2SO_4, возможность окисления метинового водорода исключена [6], в свя-

Таблица 5

Водородный обмен в насыщенных углеводородах (при комнатной температуре)

Время обмена, час	c	c_{BF_3}	c_p^0	c_B	n	% обмена
			Метилциклопентан			
16	0,40	—	1,56	0,20	1,3	10
88	0,30	—	1,56	0,29	1,9	16
450	0,30	—	1,56	1,04	7,1	60
2	0,30	0,47	1,56	0,08	0,5	4
			Метилциклогексан			
15	0,20	—	3,60	1,65	5,6	40
190	0,20	—	1,80	1,42	9,6	69
330	0,35	—	1,56	1,50	11,7	84
450	0,50	—	1,56	1,50	11,7	84
766	0,20	—	1,80	1,87	13,3	95
1,5	0,30	0,54	1,56	0,06	0,5	4
7	0,25	0,40	3,60	1,67	5,7	40
15	0,20	0,42	3,60	3,11	10,8	77
			Декалин			
116	0,15	—	3,95	1,81	7,2	40
760	0,15	—	1,80	1,05	9,2	51
7	0,15	0,40	3,60	3,18	14,2	80
			3-Этилпентан			
16	0,30	—	1,56	0,06	0,5	3
48	0,30	—	3,60	0,87	3,3	18
			4-Метилгептан			
88	0,30	—	1,56	1,60	17,7	~100
			Циклопентан			
24	0,70	0,36	3,60	2,58	6,6	66
96	0,30	0,39	3,60	4,10	10,5	~100
			Циклогексан			
263	0,25	—	1,80	0,02	—	0
1950	0,40	—	1,80	0,08	—	0
24	0,30	0,34	3,60	0,80	2,0	16
208	0,30	0,47	3,95	4,32	12,2	~100
			н-Гексан			
1950	0,30	—	1,85	0,08	—	—
6	0,25	0,36	3,60	0,07	—	—
1550	0,25	0,42	3,90	Вещество разложилось		
			н-Гептан			
330	0,20	0,36	3,60	Вещество разложилось		
			н-Октан			
330	0,15	0,36	3,60	Вещество разложилось		

с чем следует признать, что для изотопного обмена в насыщенных углеводородах акт окисления не обязателен. Отметим также, что, в отличие от опытов в [20], нами наблюдался обмен водорода в декалине.

Трифторид бора катализирует обменную реакцию с насыщенными углеводородами. В его присутствии происходит обмен водорода в углеводородах, не содержащих третичного атома углерода (циклогексан и циклопентан). Если можно предположить, что обмен водорода в циклогексане протекает вследствие его изомеризации в метилциклопентан, то подобное превращение трудно ожидать в случае циклопентана. Поэтому, видимо, не только окислительная среда, но и наличие третичного атома углерода обязательны для обмена водорода между кислотами и насыщенными углеводородами. Этот вывод согласуется с наблюдениями, сделанными нами ранее при изучении водородного обмена между насыщенными углеводородами и жидким DBr, катализируемого $AlBr_3$ [1, 22, 23].

Для того чтобы убедиться в том, что металлические стенки пробирок не оказывают каталитического действия на обменные реакции с DF, было проведено несколько контрольных опытов в еще более чистых условиях. Все сосуды и коммуникации в установках для получения и хранения фтористого дейтерия, а также для приготовления растворов в нем, включая вентили, были изготовлены из платины, платиново-золотого и платиново-иридиевого сплавов и фторопластов. Реакции водородного обмена в этих опытах проводились в пробирках из тефлона и платины. Использовав фтористый дейтерий, полученный в аппаратуре из драгоценных металлов, и проведя опыты в тефлоновых и платиновых пробирках, измерили константу скорости водородного обмена в бензоле при 25°С. В нескольких параллельных опытах значение константы оказалось равным $k = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$ сек$^{-1}$, т. е. оно не отличалось от значения константы скорости ($k = 1 \cdot 10^{-3}$ сек.$^{-1}$), полученного при проведении опытов в пробирках из монель-металла (см. табл. 2). Эти опыты, в сочетании с опытами, проведенными в железных пробирках [5], свидетельствуют о том, что стенки реакционных сосудов, в пределах ошибок опыта, не оказывают влияния на скорость реакций водородного обмена с жидким фтористым дейтерием.

Контрольные опыты по водородному обмену в насыщенном углеводороде (метилциклогексан), проведенные с чистым DF в тефлоновой пробирке без контакта с металлом, показали, что за 44 часа при комнатной температуре в обмен вступает 9,0 атомов водорода, тогда как в аппаратуре из монель-металла за 15 час. $n = 5{,}6$, а за 190 час. $n = 9{,}6$, т. е. обмен в насыщенных углеводородах может быть обнаружен независимо от материала реакционного сосуда.

В настоящее время мы не располагаем достаточным количеством данных для решения вопроса о механизме водородного обмена между насыщенными углеводородами и DF, тем более что в ряде случаев он может сопровождаться химическими превращениями. Можно лишь с уверенностью сказать, что предложенные разными авторами механизмы обмена в D_2SO_4 не являются универсальными и не могут быть перенесены на обменные реакции с DF.

Мы надеемся, что продолжение работы будет способствовать пониманию механизма обмена водорода между насыщенными углеводородами и кислотами, что, в свою очередь, прольет свет на механизм многих катализируемых кислотами превращений насыщенных углеводородов.

ВЫВОДЫ

1. Сделаны качественные определения растворимости сорока органических веществ в жидком HF, наблюдения об ее изменениях под влиянием BF_3, а также относительно цвета растворов.

2. Определен коэффициент распределения дейтерия между связями С—Н (ароматические) и HF. Он равен 1,16 при 20°С.

3. Измерена скорость обмена водорода между жидким DF и ароматическими углеводородами (бензол, нафталин, фенантрен, антрацен, толуол) и установлен обмен водорода в некоторых насыщенных углеводородах (метилциклопентан, метилциклогексан, декалин и др.). Показано, что BF_3 катализирует изотопный обмен водорода.

4. Показано, что увеличение диэлектрической постоянной и полярности молекул растворителя способствуют повышению скорости изотопного обмена водорода, а превращение вещества в положительно заряженный ион затрудняет обмен водорода с кислотой.

5. Показано, что наличие третичного атома углерода, так же как окисление метинового водорода в молекуле насыщенного углеводорода, не являются необходимыми условиями изотопного обмена водорода.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
29.VI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Шатенштейн и Я. М. Варшавский, ДАН, 85, 157, 1952
2. В. Р. Калиначенко, Я. М. Варшавский и А. И. Шатенштейн, ДАН, **91**, 577, 1953.
3. А. И. Шатенштейн, В. Р. Калиначенко, Я. М. Варшавский, Журн. физ. химии, **30**, 2093, 1956.
4. А. И. Шатенштейн, В. Р. Калиначенко, Я. М. Варшавский, Журн. физ. химии **30**, 2098, 1956.
5. Я. М. Варшавский и А. И. Шатенштейн, ДАН, 95, 297, 195
6. Я. М. Варшавский и М. Г. Ложкина, Журн. физ. химии, **31**, 91 1957.
7. K. Fredenhagen, J. Cadenbach, Zs. anorg. allem. Chem., **178**, 28 1929; **210**, 210, 1933; **218**, 161, 1934; Zs. phys. Chem., **146**, 245, 1930; **164**, 201, 193
8. W. Klatt, Zs. anorg. Chem., **222**, 225, 289, 1935; **232**, 393, 1937; **233**, 310, 193 **234**, 189, 1937.
9. Я. М. Варшавский и В. Р. Калиначенко, Журн. физ. химии **30**, 1376, 1956.
10. Я. М. Варшавский и С. Э. Вайсберг, ДАН **100**, 97, 1955; Журн. фи химии, **29**, 523, 1955.
11. L. Hammett, Physical Organic Chemistry, 1940, стр. 295.
12. M. Kilpatrik, F. Luborsky, Journ. Amer. Chem. Soc., **75**, 577, 195
13. N. Muller, L. Pickett, R. Mulliken, Journ. Amer. Chem. Soc **76**, 4770, 1954.
14. C. Reid, Journ. Amer. Chem. Soc., **76**, 3264, 1954.
15. D. McCauley, A. Lien, Journ. Amer. Chem. Soc., **73**, 2013, 1951.
16. V. Gold, E. Long, Journ. Amer. Chem. Soc., **75**, 4543, 1953.
17. А. И. Шатенштейн и Е. А. Яковлева, ДАН, **105**, 1024, 195
18. А. И. Шатенштейн, Укр. хим. журн., **22**, 3, 1956.
19. А. В. Веденеев, Об изотопном обмене водорода в некоторых кислоро содержащих соединениях, Диссертация, Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, 195
20. В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, О. Д. Стерлигов А. Л. Либерман, ДАН, **85**, 1045, 1952.
21. J. Otvos, O. Stevenson, C. Wagner, O. Beck, Journ. Ame Chem. Soc., **73**, 5741, 1951; **74**, 3269, 1952.
22. Я. М. Варшавский, С. Э. Вайсберг, М. Г. Ложкина, Журн физ. химии, **29**, 750, 1955.
23. А. И. Шатенштейн, К. И. Жданова, Л. Н. Виноградов В. Р. Калиначенко, ДАН, **102**, 779, 1955.

A STUDY OF THE HYDROGEN EXCHANGE REACTIONS WITH LIQUID HYDROGEN FLUORIDE

Ya. M. Varshavskiĭ, M. G. Lozhkina, A. I. Shatenshtein

(*Moscow*)

Summary

Deuterns-protium exchange between liquid hydrogen fluoride and aromatic as we as alicyclic hydrocarbons has been studied to establish the influence of solvent dielec ric constant on the rate of exchange. The catalytic action of boron trifluoride on th exchange reactions has been demonstrated.

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ КАТАЛАЗНОГО ДЕЙСТВИЯ АММИАКАТА МЕДИ

Л. А. Николаев

Механизм гомогенного каталитического разложения растворов пере-
ıси водорода обычно истолковывается либо с точки зрения теории про-
жуточных соединений, либо в аспекте радикально-цепной теории.
вестные идеи Габера и Вейса [1], типичные для второго направления,
ıли развиты и усовершенствованы в ряде работ последующих лет. Об-
р этих исследований, касающихся вопроса об участии радикалов в
пном распаде перекиси водорода, катализированном ионами металлов,
н в статье Бексендаля [2], являющегося сторонником радикально-цеп-
й теории. Общая проблема конкуренции ионных, цепных и других ме-
низмов реакции рассмотрена в книге Н. Н. Семенова [3].

Работы, посвященные выяснению роли промежуточных соединений
рекиси водорода с ионами катализиторами, принадлежат Е. И. Шпиталь-
ому, Н. И. Кобозеву, Г. А. Богданову и Бобтельскому [4—7]. Е. И.
питальский и затем Н. И. Кобозев исследовали кинетические и термоди-
мические свойства промежуточных продуктов, получающихся при ка-
лизе хроматами и молибдатами. При этом предполагалось существование
ромежуточных продуктов типа FO_2, где F — катализатор. Н. И. Кобо-
в предположил, что в этом веществе происходит внутримолекулярная
комбинация атомов кислорода, принадлежащих двум молекулам пе-
киси.

Бобтельский также допускает существование промежуточных продук-
в, получающихся при каталитическом разложении перекиси водорода
роматами.

Г. А. Богданову удалось выделить целый ряд нестойких соединений
рекисного характера, являющихся продуктами действия перекиси во-
рода на хроматы, вольфраматы и молибдаты и на смеси этих солей; в
дельных случаях в смесях образуются сложные смешанные промежу-
чные продукты пероксидного характера.

По отношению к разложению перекиси водорода ионами железа ради-
льно-цепной механизм, по-видимому, правильно передает истинную кар-
ну процесса, наличие свободных радикалов в этом случае было убе-
тельно доказано работами Бексендаля, Эванса и Парка [8], которые
шли, что система перекись водорода плюс ионы железа способна вы-
вать быструю полимеризацию мономеров (метилметакрилат, акрило-
трил и т. п.).

Очень вероятен цепной механизм и для реакции разложений перекиси
дорода ионами меди.

Вполне возможно, что в ряде случаев промежуточные продукты более
и менее сложного состава могут быть звеньями общего цепного
роцесса.

Нами был исследован [9] ряд комплексных соединений металлов с
мниаком, аминами, амидами и т. п. Некоторые из этих соединений, именно
мплексные соединения меди, оказались столь активными каталазными
тализаторами, что их активность почти в миллион раз превышала ак-
вность простого иона.

Очевидно, что выяснение механизма действия этих соединений представляет существенный интерес, поскольку комплексы такого типа можно рассматривать как грубые модели биологических катализаторов. Выбор того или иного механизма или обоснованный отказ от однозначного решения является делом очень сложным.

Тем не менее целесообразно сравнить кинетические закономерности, типичные для радикально-цепного механизма, например для разложения перекиси водорода ионами железа и меди, с теми, которые фактически наблюдаются при катализе аммиакатами.

В настоящем сообщении излагаются результаты экспериментального исследования:

1) зависимости скорости реакции разложения перекиси водорода под влиянием аммиаката меди от концентрации перекиси при постоянном pH;
2) зависимости скорости этой реакции от pH;
3) зависимости скорости реакции от температуры;
4) влияния метилметакрилата на скорость реакции.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Скорость катализированной реакции изучалась волюмометрически. Температура в термостате поддерживалась с точностью до 0,02°. Точность отсчета по газовой бюретке 0,01 *см*³.

Для исследования начального периода реакции были использованы устройства двух типов. Одно из них представляло собой струйный аппарат, приспособленный для исследования реакций в струе быстро текущей жидкости. Конструкция этого аппарата была описана С. И. Пашко и автором [10].

Струя раствора перекиси, вытекающая под постоянным давлением, смешивается со струей раствора катализатора; объемы растворов, вытекающие за единицу времени, определяются по показаниям манометрической трубки. Скорость течения жидкости в реакционной трубке измеряется в специально поставленном опыте электрическим секундомером, соединенным с реле. Реле срабатывает от двух датчиков, один из которых помещен в месте смешения, а другой — в конце трубки.

Для измерения скорости течения в раствор перекиси, текущей по трубке, вводят каплю соляной кислоты. Кислота вызывает последовательное замыкание датчиков, причем первый включает секундомер, а второй выключает. Точность отсчета достигает в среднем 0,02 сек.

Для исследования применялись и короткие узкие трубки, сплошь заполняемые жидкостью, и более длинные широкие трубки.

В системе, состоящей из 6—8 широких трубок, можно отбирать пробы из конца любой трубки, подставляя под нее стакан с раствором серной кислоты, в котором аммиакат моментально разлагается, и скорость реакции сводится практически к нулю.

Второй аппарат состоял из широкого стакана, снабженного стеклянной мешалкой; в стакан вводилось определенное количество перекиси водорода. Мешалка приводилась в движение, затем при помощи особой чашечки в жидкость вливался раствор катализатора. Чашечка была укреплена на рычаге, снабженном контактом; при опрокидывании чашечки рычаг поворачивался и автоматически включал электрический секундомер. По истечении определенного промежутка времени в раствор вливалось содержимое второй чашечки, наполненной серной кислотой (1 : 3).

Эта чашечка также была укреплена на рычаге с контактом, и при опрокидывании чашечки рычаг выключал секундомер. Благодаря этому устройству мы могли довольно точно определить время каталитической реакции. Остаток неразложившейся перекиси определялся титрованием перманганата. Количество раствора катализатора, оставшегося на стенках чашечки, измерялось взвешиванием (надо отметить, что вносимая таким образом поправка, вообще говоря, очень невелика).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В струйном аппарате был изучен начальный период развития реакции. Представляло очевидный интерес выяснить, существует ли в данном случае индукционный период, после которого следует нарастание скорости.

В результате ряда экспериментов было установлено, что индукционный период в этой реакции или вовсе отсутствует, или его продолжительность составляет величину, меньшую 0,2 сек. (рис. 1). Указанная на рис. 1 кривая получена в аппарате с пятью трубками. На оси ординат отложено число миллилитров 0,05 *М* раствора перманганата, соответствующе

оличеству перекиси водорода, разложившемуся из объема раствора, авного 10 *мл*, на оси абсцисс указано время от момента смешения в секундах.

Зависимость скорости реакции от концентрации перекиси. При концентрациях перекиси, меньших чем ,22 *моль/л*, реакция подчиняется уравнению первого порядка.

Таблица дает представление о величинах константы скорости реакции. Данные, указанные в таблице, получены волюмометрическим методом.

В наших ранних работах было указано, то реакция подчиняется уравнению перого порядка до концентрации 0,25 *моль/л*, при концентрации больше этой величины орядок делается нулевым.

Рис. 2 иллюстрирует зависимость скости реакции от концентрации перекиси. а оси ординат указана скорость разлоения в *см*³ кислорода, выделившегося за мин. из 96-*мл* раствора. Вполне отчетиво видно, что при концентрациях около ,22 *моль/л* скорость перестает зависеть т концентрации. Таким образом повтоение ранее проведенных измерений, но же при постоянном pH в буферном расворе приводит к той же самой кинетичекой картине, которая была получена без рименения буфера, с той только разницей, то концентрация перекиси, отвечающая зменению порядка реакции, смещается область малых концентраций на незначительную величину.

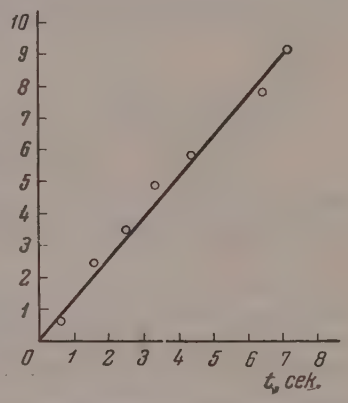


Рис. 1. Зависимость скорости разложения перекиси водорода от времени в начальный период реакции

Общая щелочность раствора не менялась практически к концу опыта. Обычная продолжительность эксперимента составляла 15—20 мин. За то время аммиак, находящийся в растворе, не окислялся заметным образом, т. е. пероксидазный эффект почти не сказывался на результатах.

Таблица

Концентрация перекиси водорода 0,05 *моль/л*, температура 27,5°

Время от начала опыта, сек.	k|2,3
10	0,00113
20	0,0108
30	0,0100
40	0,0108
50	0,0108
60	0,0110
70	0,0116

Примечание. Реакция проводилась в боратном буфере при pH = 10. Объем раствора 40 *мл*, содержание меди в этом объеме 0,0017 *мг*.

Количество аммиака, необходимое для того, чтобы предотвратить разложение аммиака меди под действием перекиси водорода, отвечает приблизительно 1 *мл* 20%-ного раствора на 40 *мл* 0,1—0,2 *М* раствора перекиси водорода, при концентрации меди порядка 0,002 *мг/мл*.

Пероксидазный эффект приводит не только к окислению аммиака, но и, по мере снижения его концентрации, к образованию перекиси меди. Перекись меди образуется также при недостаточной начальной концентрации аммиака в растворе.

Как показали наши опыты, окисление аммиака при температурах около 20° и концентрациях перекиси водорода порядка 0,05 *моль/л* протекает с такой скоростью, что даже в пределах одного часа вполне возможно производить кинетические измерения активности комплексных соединений меди. При этом необходимо вносить поправки, учитывающие разложение перекиси водорода в отсутствие катализаторов.

Зависимость от pH. Исследование зависимости скорости

реакции от pH представляет особый интерес, так как наличие и характер этой зависимости могут служить в известной мере критерием для суждения о механизме самой реакции.

Мы исследовали зависимость скорости реакции от pH в интервале от 7,6 до 13,5, употребляя боратный буфер *. На рис. 3 на оси ординат ука-

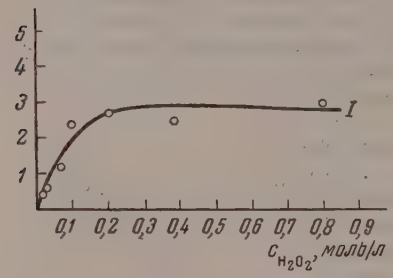


Рис. 2. Зависимость скорости реакции от концентрации перекиси водорода

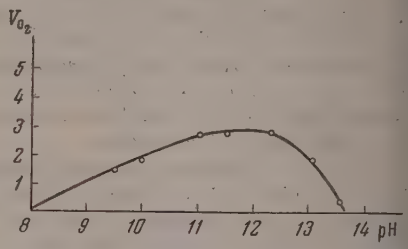


Рис. 3. Зависимость скорости реакции от pH раствора

зано число *см*³ кислорода, выделившихся из 46 *мл* 0,05 *M* раствора H_2O_2 за 10 мин. при 24,2° и концентрации меди $0,5 \cdot 10^{-4}$ *мг/мл*. Как видно из рис. 3, скорость реакции сначала возрастает с ростом pH, затем в интервале от 11 до 12,5 почти не изменяется и, наконец, резко убывает

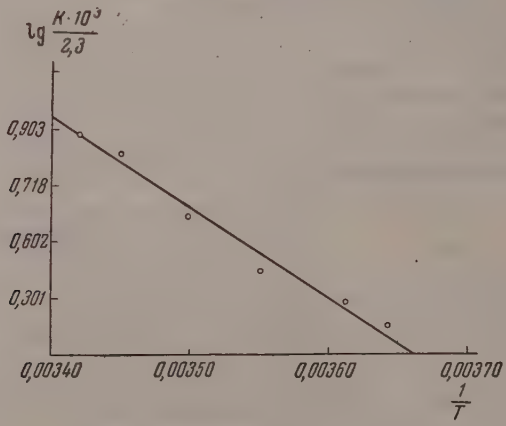


Рис. 4. Зависимость lg*k* от 1/*T*

в области очень больших pH. Таким образом зависимость скорости от pH выражена кривой с сильно размытым максимумом. Если принять константу диссоциации перекиси, равной $2,4 \cdot 10^{-12}$ [11], то при pH=12 практически всю перекись надо считать диссоциированной. В растворе едкого натра при этом образуются сильно гидролизованные соли, так что раствор содержит главным образом ионы HO_2^- и O_2^{--}. Явление «насыщения», наблюдающееся при pH=11, показывает, что наибольшей скорости отвечает определенное соотношение между концентрациями аниона HO_2^- и H_2O_2.

С другой стороны, если при данном pH увеличивать концентрацию H_2O_2, то, как отмечено выше, тоже наблюдается «насыщение», и скорость

* Соответствующие точки pH = 13 и pH = 13,5, получены для растворов, содержащих только NaOH, так как верхнее значение pH для боратного буфера составляет 12,3.

стигает определенного значения при концентрации H_2O_2, равной 5 *моль/л*.

Энергия активации каталитической реакции. Энергия активации в реакции разложения перекиси водорода в присутствии аммиака была измерена в довольно широком температурном интервале. На рис. 4 показана зависимость $\lg k$ от $1/T$. Значение энергии активации получается отсюда равным 14 800 *кал/моль*.

Влияние метилметакрилата на скорость реакции. Метилметакрилат является индикатором на свободные радикалы. Мы вводили в реагирующую смесь небольшое количество (около *мл*) свежеперегнанного метилметакрилата, полагая, что в том случае,

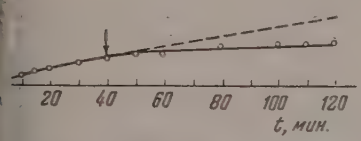


Рис. 5

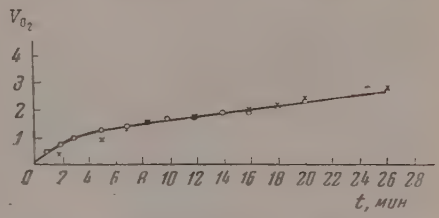


Рис. 6

с. 5. Влияние метилметакрилата на скорость реакции разложения перекиси водорода под влиянием иона меди. 10 *мл* 0 08 *М* раствора перекиси водорода содержат 0 *мг* меди в виде сульфата. Температура 17,5°. На оси ординат нанесен объем выделившегося кислорода, а на оси абсцисс время в минутах

с. 6. Влияние метилметакрилата на скорость разложения перекиси под влиянием аммиаката меди. 10 *мл* 0,08 *М* раствора перекиси содержат меди 0,0204 *мг*, температура 5°. Крестики — метилметакрилат добавлен; кружки — реакция протекает без метилметакрилата

ли реакция развивается по радикально-цепному механизму, образующиеся радикалы будут захватываться эмульгированным мономером, и, следовательно, скорость реакции разложения перекиси водорода снизится.

Действительно, если к смеси растворов перекиси водорода и сульфата меди добавить метилметакрилат, то можно наблюдать отчетливое торможение реакции (рис. 5).

Если тот же опыт проделать, взяв в качестве катализатора аммиакат меди, то никакого торможения реакции не происходит (рис. 6). Поскольку разложение перекиси водорода в присутствии ионов меди несомненно является цепным процессом, из этих опытов можно заключить, что каталитическое действие аммиаката меди основано на другом механизме.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из вышеизложенного, реакция разложения перекиси водорода под влиянием аммиаката меди обладает рядом характерных особенностей, которые скорее типичны для кинетических схем теории промежуточных продуктов, чем для радикально-цепного механизма.

Действительно, в работе Ледерера и Кисса [13], исследовавших реакцию разложения перекиси водорода под влиянием ионов меди, было показано, что эта реакция следует кинетическому уравнению:

$$v = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} = \frac{k[Cu^{2+}][H_2O_2]^{3/2}}{[H^+]}$$

и

$$\lg v = \lg k + \lg[Cu^{2+}][H_2O_2]^{3/2} + pH.$$

Другими словами, скорость реакции должна быть пропорциональна кон центрации перекиси в степени $^{3}/_{2}$, а логарифм скорости при данной концентрации меди и перекиси должен быть линейной функцией pH. Это вывод есть результат трактовки процесса с позиции радикально-цепной теории.

Этой же точки зрения придерживаются Бексендаль и Вейсс [1]. Ка талитическое действие аммиаката не подчиняется этим закономерностям обнаруживая явления своеобразного «насыщения», как по отношени к перекиси водорода, так и по отношению к pH скорость перестает за висеть от концентрации перекиси и в определенном интервале от pH п достижении известных значений этих величин. В то же время следует от метить, что все попытки, предпринятые нами с целью выделить проме жуточный продукт путем сильного охлаждения или смены растворителя не привели к успеху.

Таким образом рассматриваемый процесс имеет признаки, свойствен ные реакциям и того и другого типа. Однако опыты с метилметакрила том делают сомнительным допущение, что механизм действия простог иона и комплексного одинаковы.

Значение энергии активации, равное 14 300 *кал*, приводит к величин предэкспоненциального множителя порядка 10^{14}. Следовательно, катал тическое действие аммиакатов характеризуется сравнительно неболь шим снижением энергии активации (энергия активации термическог распада перекиси составляет около 16 *ккал*), но заметным повышение величины предэкспоненциального множителя. Отсюда можно заключит что ускорение реакции в этом случае носит главным образом «энтропи ный характер» и связано со значительным «разрыхлением» переходног комплекса — явление, по-видимому, характерное для каталазного де ствия комплексных соединений.

Для согласования особенностей данной реакции, найденных в резул тате исследования ее кинетики, можно в качестве одного из решен допустить образование промежуточного продукта, в состав которог наряду с комплексным ионом меди, входит молекула перекиси водоро и анион HO_2^-, тем самым создаются условия для быстрого взаимодейств этого аниона с молекулой перекиси. Эрдеп и Инседи предполагают, ч при разложении H_2O_2 на стекле образуется комплекс $HO_2^- \cdot H_2O_2$ [11

В полном соответствии с этим находится тот факт, что явление «нас щения» наблюдается и при возрастании концентрации перекиси (при п стоянном pH), и при росте pH (при постоянной концентрации перекиси причем, когда путем увеличения концентрации перекиси достигну максимальная скорость, ее можно еще увеличить, повышая pH. С здается впечатление, что лабильный промежуточный продукт содерж кроме аммиаката меди еще молекулу перекиси и анион HO_2^-.

При очень больших pH и относительно малой концентрации переки конкуренция между HO_2^- и H_2O может привести к образованию мен активных продуктов, содержащих два аниона HO_2^- вместо H_2O_2 и HO При этом скорость реакции действительно уменьшается.

Наиболее тонким вопросом механизма реакции является вопрос о то изменяется ли валентность иона меди в процессе катализа аммиакато

Изменение валентности простого иона меди в растворе, несомненно, основная причина его каталитической активности. Если допустить, ч заряд иона меди изменяется при катализе комплексами, то развитие р акции будет следовать обычному радикально-цепному механизму. Не висимо от того, что в этом случае полимеризующее действие аммиака не могло бы быть слабее, чем действие простого иона, следует еще имс в виду, что комплексообразование часто не благоприятствует перено электрона. Окислительно-восстановительные ферменты, в частности ка лаза, содержащая ион железа, действуют так, что валентность иона меняется в процессе реакции. В качестве рабочей схемы действия амми

катом можно предложить механизм, основанный на допущении образования промежуточного продукта смешанного типа

$$(NH_3)_4 Cu^{2+} \cdot HO_2^- \cdot H_2O_2.$$

Если принять, что в каталитическом действии аммиаката существенную роль играет образование вышеупомянутого смешанного промежуточного продукта, то ход процесса можно выразить следующей схемой:

1. $H_2O_2 \rightleftarrows H^+ + HO_2^-$.
2. $R_4Cu^{2+} + HO_2^- + H_2O_2 \rightarrow R_4Cu^{2+} \cdot HO_2^- \cdot H_2O_2$.
3. $R_4Cu^{2+} \cdot HO_2^- \cdot H_2O_2 \rightarrow R_4Cu^{2+} + O_2 + H_2O + OH^-$.
4. $OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$.

Здесь $R = NH_3$.

При известных условиях ион меди можно связать в комплекс таким образом, что его каталитические функции будут почти полностью подавлены, и следовательно, если приписывать активность изменению заряда иона, то здесь комплексообразование явно исключает этот процесс. Это относится, в частности, к образованию комплексов с так называемым «трилоном» (натриевая соль этилендиаминотетрауксусной кислоты). Мы наблюдали, что добавление раствора трилона к аммиакату меди полностью инактивирует катализатор по отношению к реакции разложения перекиси водорода. Растворимое комплексное соединение медь — трилон вообще не способно вести катализ.

ВЫВОДЫ

1. Исследована реакция распада перекиси водорода под влиянием аммиаката меди, определена энергия активации реакции и предэкспоненциальный множитель.

2. Исследована зависимость скорости реакции от pH раствора, и найдено, что с возрастанием pH при данной концентрации перекиси скорость реакции сначала возрастает, затем делается постоянной и далее убывает в области больших значений pH.

3. Показано, что между механизмом действия простого иона меди и иона комплексного имеется отчетливое различие, реакция, катализированная ионом меди, тормозится метилметакрилатом, а на скорость реакции, катализированной аммиакатом, метилметакрилат не оказывает влияния.

4. Высказано предположение о существовании и кинетической роли продукта, образованного аммиакатом меди с перекисью водорода и анионом HO_2^-.

Институт инженеров
железнодорожного транспорта
Москва

Поступила
1.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Weiss, Advances in Catalysis, 4, 343, 1952; Haber a. Weiss, Proc. Roy. Soc., A147, 342, 1934.
2. J. Baxendale, Advances in catalysis, 4, 1952.
3. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1954.
4. Е. И. Шпитальский, Zs. anorg. Chem., 53, 184, 1907.
5. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 15, 882, 1941.
6. Г. А. Богданов, Журн. физ. химии, 24, 1450, 1950; 25, 49, 1951.
7. M. Bobtelsky a. Bobtelsky-Chajkin, C. R., 203, 1158, 1936.
8. G. Baxendale, M. Evans, G. Park, Trans. Farad. Soc., 42, 155, 1946.
9. Л. А. Николаев, Журн. физ. химии, 25, 1427, 1951; Journ. de chim. phys., 51, 752, 1954.
10. Л. А. Николаев и С. И. Папко, Журн. физ. химии, 29, 1113, 1955; С. И. Папко и Л. А. Николаев, 30, 2582, 1956.
11. L. Erdey, J. Incedy, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 7, № 1—2, 93, 1955.

ON THE CATALASE ACTION OF COPPER AMMINE

L. A. Nikolaev

(*Moscow*)

Summary

The decomposition of hydrogen peroxide in the presence of copper ammine complexes has been investigated.

From the results obtained concerning the dependence of the reaction rate on the pH and hydrogen peroxide concentration and the effect of methyl methacrylate it has been concluded that unstable intermediate compounds are formed, responsible for the catalytic activity of the ammine compounds

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДВОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛ.

III. СИСТЕМА МЕДЬ—СУРЬМА

А. А. Вечер, А. В. Никольская и Я. И. Герасимов

В настоящей статье изучалась концентрационная цепь

$$Cu\,(тв)\,|\,Cu^{+}\,(в\ расплаве\ KCl + LiCl + CuCl)\,|\,N_1\,Cu + N_2\,Sb\,(ж).$$

Прибор, в котором производились измерения, описан в статье П. П. Отопкова, В. Никольской и Я. П. Герасимова [1].

Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой, калиброванной по ...кам затвердевания NaCl, Sb и $PbCl_2$. Токоподводы изготовлялись из молибденовой ...оволоки диаметром 1 *мм*.

В работе использовались 99,9% медь и 99,7—99,8% сурьма. Сплавы получались ...металлов, сплавлением их в фарфоровых тиглях № 1 в атмосфере аргона при 700°C ...давлении порядка 550—600 *мм*. В контрольном опыте при 800°C обнаружена убыль ...а порядка 2—5 *мг* (на 8 *г* сплава), что дает ошибку в определении состава 0,01 вес. %; следовательно, потерями на улетучивание сурьмы можно пренебречь.

Электроды сравнения (стандартные) приготовлялись навиванием медной провол...ки (диаметром ~ 1 *мм*) на молибденовый токоподвод и последующим расплющи...нием на гидравлическом прессе.

Средой служила смесь KCl и LiCl эвтектического состава (54 вес.% KCl, т. пл. ...°), к которой добавлялось 0,2 вес.% хлористой меди.

Температура печи в течение опыта поддерживалась с точностью 0,5—1° при по...ци электронного регулятора. Солевая смесь после опыта исследовалась спектро-

Таблица 1

...чения э. д. с. и парциальных термодинамических функций для меди в расплавах медь — сурьма

...Cu	э. д. с, mV				$-\lg k_{Cu}$				$\bar{L}_{Cu}$, *кал*	$\Delta\bar{S}^{изб}_{Cu}$ 1000° K, $\frac{кал}{грам\text{-}г\text{-}ат}$
	975°	1000°	1025°	1050° K	975°	1000°	1025°	1050° K		
...666	271,6	282,2	292,8	303,4	0,424	0,425	0,426	0,426	+90	+2,04
...55	217,2	225,3	233,4	241,5	0,509	0,504	0,500	0,495	—960	+1,35
...40	183,8	190,2	196,7	203,2	0,526	0,518	0,510	0,502	—1460	+0,91
...40	161,4	167,2	173,0	179,0	0,562	0,554	0,546	0,538	—1560	+0,98
...0	155,6	161,2	166,8	172,4	0,557	0,549	0,538	0,530	—1690	+0,82
...68	154,6	160,0	165,2	170,7	0,562	0,551	0,541	0,532	—1830	+0,69
...80	151,6	156,7	161,9	167,0	0,560	0,549	0,538	0,528	—2060	+0,45
...92	148,0	152,8	157,6	162,4	0,565	0,553	0,541	0,530	—2150	+0,38
...5	143,7	148,5	153,3	158,0	0,557	0,545	0,534	0,522	—2150	+0,34
...47	133,9	138,6	143,4	148,3	0,538	0,528	0,517	0,508	—1920	+0,49
...8	131,5	136,2	140,9	145,5	0,546	0,535	0,525	0,514	—2060	+0,39
...0	117,2	121,1	125,0	129,0	0,534	0,521	0,509	0,498	—2240	+0,14
...1	112,0	116,0	120,0	124,0	0,524	0,513	0,501	0,490	—2150	+0,19
...1	104,9	108,4	111,9	115,5	0,510	0,497	0,484	0,473	—2240	+0,03
...9	99,5	102,8	106,2	109,6	0,502	0,489	0,477	0,464	—2240	±0,0
...7	83,6	86,6	89,6	92,6	0,446	0,433	0,421	0,409	—2330	—0,35
...1	65,3	68,2	71,1	74,0	0,381	0,369	0,358	0,347	—2150	—0,46
...2	44,4	47,1	49,9	52,5	0,296	0,286	0,277	0,268	—1740	—0,43
...1	27,3	29,1	31,0	33,0	0,230	0,219	0,207	0,197	—1970	—0,97
...7	10,4	12,2	14,1	16,0	0,162	0,153	0,143	0,135	—1740	—1,04

скопически; в ней не было обнаружено никаких следов сурьмы. Это говорит о том, чт электроотрицательный металл был выбран правильно.

Точность опытных величин э. д. с. следует оценить в 1%. Из полученных на опыт значений э. д. с. определялась зависимость $E = f(T)$ (рис. 1). По прямым (рис. 1) на ходились значения э. д. с. для 975, 1000, 1025 и 1050°К. Эти значения представлен табл. 1. В табл. 1 приведены лога рифмы коэффициентов активности ме ди для указанных температур, пр чем за стандартное состояние был принята переохлажденная жидка медь.

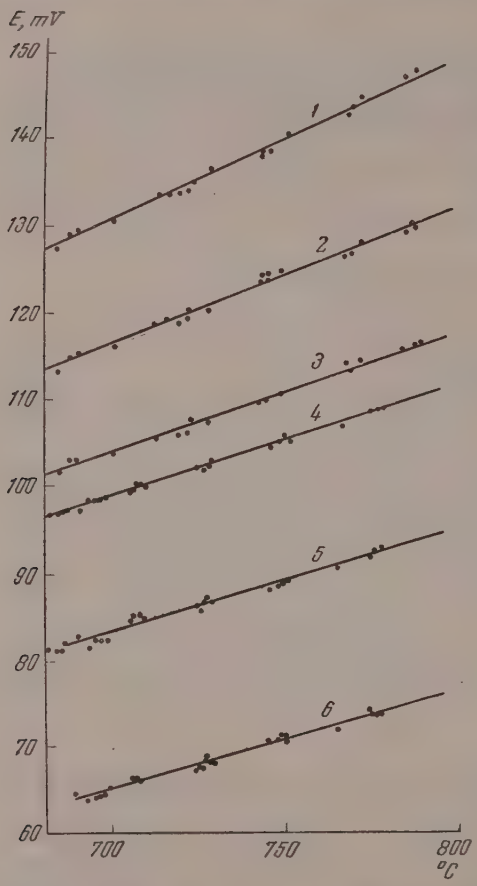


Рис. 1. Зависимость э. д. с. от температуры в расплавах медь-сурьма. *1* — $N_{Cu} = 0{,}468$; *2* — $N_{Cu} = 0{,}540$; *3* — $N_{Cu} = 0{,}591$; *4* — $N_{Cu} = 0{,}619$; *5* — $N_{Cu} = 0{,}657$; *6* — $N_{Cu} = 0{,}701$

Расчеты проводились сле дующим образом. Из значени э.д.с., приведенных в табл. 1 по формулам:

$$\lg a'_{Cu} = -\frac{nFE}{4{,}576\,T}$$

и

$$\lg k'_{Cu} = \lg a'_{Cu} - \lg N_{Cu}, \quad (1$$

находился логарифм активност a' и логарифм коэффициен активности k' меди в распла относительно твердой мед Затем вычислялась активнос жидкой меди относительно тве дой по уравнению

$$R \ln a^0 = \frac{L_{пл}}{T T_{пл}} (T_{пл} - T),$$

где $T_{пл}$ — температура плав ния меди (1357° К) и $L_{пл}$ — те лота плавления чистой ме (3110 *кал/г-ат.* [2]). При эт предполагалось, что тепло плавления не зависит от тем ратуры. Таким путем было на дено, что при 975, 1000, 10 1050° К, $\lg a^0$ соответствен равен 0,196; 0,179; 0,1 0,146. Эти величины вы тались из $\lg k'$, найденных по уравнению (1). Разность и представл собой коэффициент активности меди в сплаве относительно жидкой ме Рис. 2 представляет зависимость активностей меди и сурьмы от сост при 1000° К. Парциальное относительное теплосодержание меди $\bar{L}_{Cu}$ н дено графически по уравнению:

$$4{,}576\,\frac{\Delta \lg k_{Cu}}{\Delta (1/T)} = \bar{L}_{Cu},$$

и приведено в табл. 1. Зависимость $\lg k_{Cu}$ от $1/T$ для каждого сост выражалась прямыми линиями. Из наклона прямых находились велич $\bar{L}_{Cu}/4{,}576$.

Избыточные парциальные энтропии смешения $\Delta\bar{S}_{Cu}^{изб}$, помещенные в бл. 1, вычислены для температуры 1000° K из известного соотношения

$$\Delta\bar{S}_{Cu}^{изб} = \frac{\bar{L}_{Cu}}{T} - R \ln k_{Cu}. \quad (4)$$

рмодинамические величины $\lg k_{Sb}$, $\bar{L}_{Sb}$ и $\Delta S_{Sb}^{изб}$ при 1000° K найдены тегрированием основного уравнения парциальных молярных величин

$$N_{Cu}\, d\bar{G}_{Cu} + N_{Sb}\, d\bar{G}_{Sb} = 0, \quad (5)$$

$\bar{G}$ — любая парциальная молярная величина.

Суммарные теплоты смешения ΔH и избыточные энтропии смешения изб для моля расплава находились по формулам:

$$\Delta H = N_{Cu}\bar{L}_{Cu} + N_{Sb}\bar{L}_{Sb} \quad (6)$$

$$\Delta S^{изб} = N_{Cu}\Delta\bar{S}_{Cu}^{изб} + N_{Sb}\Delta\bar{S}_{Sb}^{изб}. \quad (7)$$

Значения парциальных термодинамических величин при 1000°K меди, вычисленные графически парциальные теплоты смешения и циальные избыточные энтропии смешения сурьмы, и суммарные теп- ы смешения и избыточные энтропии приведены в табл. 2.

Таблица 2

Термодинамические функции для расплавов медь — сурьма при 1000° K

$\lg k_{Cu}$	a_{Cu}	$\lg k_{Sb}$	a_{Sb}	$\bar{L}_{Cu}$, $\frac{ккал}{г\text{-}ат}$	$\bar{L}_{Sb}$, $\frac{ккал}{г\text{-}ат}$	ΔH, $\frac{ккал}{г\text{-}ат}$	$\Delta\bar{S}_{Cu}^{изб}$, $\frac{кал}{град.\ г\text{-}ат.}$	$\Delta\bar{S}_{Sb}^{изб}$, $\frac{кал}{град.\ г\text{-}ат.}$	$\Delta S^{изб}$, $\frac{кал}{град.\ г\text{-}ат.}$
(—0,3)	0,000	0,000	1,000	+1,20	±0,00	0,00	+2,72	0,00	0,00
—0,467	0,034	+0,007	0,914	—0,50	+0,09	+0,03	+1,74	+0,05	+0,22
—0,515	0,061	+0,016	0,830	—1,24	+0,17	—0,11	+1,06	+0,16	+0,34
—0,539	0,087	+0,025	0,741	—1,62	+0,29	—0,28	+0,74	+0,27	+0,41
—0,549	0,113	+0,029	0,641	—1,92	+0,45	—0,50	+0,50	+0,40	+0,44
—0,531	0,147	+0,014	0,516	—2,14	+0,63	—0,76	+0,28	+0,58	+0,43
—0,499	0,190	—0,032	0,371	—2,28	+0,80	—1,05	—0,02	+0,93	+0,37
—0,370	0,299	—0,196	0,191	—2,26	+0,74	—1,36	—0,48	+1,92	+0,24
—0,182	0,526	—0,738	0,037	—1,88	—0,47	—1,60	—1,00	+3,85	—0,03
(—0,045)	(0,810)	(—1,3)	(0,005)	(—1,1)	(—3)	(—1,3)	(—1,1)	(+4,1)	(—0,5)
0,000	1,000	(—1,9)	0,000	0,0	(—5,5)	0,0	0,0	(+2,0)	0,0

Примечание. Величины, взятые в скобки, получены экстраполированием.

Точность цифрового материала для термодинамических величин мо- быть оценена, исходя из ошибки опыта в определении э. д. с.; как зывалось ранее, она принята 1% от измеряемой величины. Неточность % дает ошибку в определении парциальных молярных теплосодержа- обоих компонентов и теплоты смешения в 150—200 *кал/г-ат* и в опре- ении избыточных энтропий 0,15—0,20 *кал/град·г-ат*.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из рис. 2, система медь — сурьма характеризуется сильным имодействием компонентов. Из пяти факторов, влияющих на энтро- смешения, согласно Клеппу [3], наибольшую роль в данной систе- как можно думать, играют изменения объема при смешении и откло-

нения теплоемкости от аддитивности для сплавов. По данным [4] можно составить таблицу атомных объемов и изменения объема при смешении при 972° К для данной системы (см. табл. 3). Удельный вес для чистой переохлажденной жидкой меди был получен экстраполированием значений удельных весов жидкой меди до указанной температуры.

Таблица 3

N_{Cu}	1,0	0,826	0,750	0,671	0,451	0,176	0,00
Уд. в., 972° К	8,52	8,12	7,87	7,64	7,17	6,72	6,45
Ат. объем из уд. в., *см³/г-ат*	7,46	9,08	9,92	10,82	13,32	17,52	18,87
Ат. объем из аддит., *см³/г-ат*	7,46	9,44	10,32	11,22	13,63	16,85	18,87
Разность, *см³/г-ат*	0,0	—0,36	—0,40	—0,40	—0,31	+0,67	0,0

Согласно Скатчарду [5], энтропия смешения зависит от изменения объема следующим образом

$$\Delta S - \Delta S_{ид} = \int_{V}^{V+\Delta V} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV,$$

где V — сумма объемов чистых компонентов и ΔV — изменение объема. Производная $(\partial S / \partial V)_T$ в первом приближении не зависит от объема и равна отношению α / k, где α — термический коэффициент расширения и k — изотермическая сжимаемость при атмосферном давлении; следовательно,

$$(\Delta S - \Delta S_{ид})_{об} = \frac{\alpha}{k} \Delta V.$$

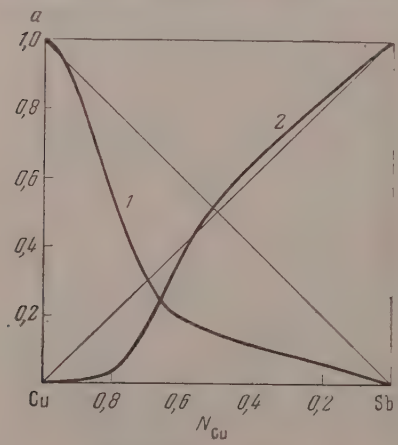


Рис. 2. Зависимость активности от состава в расплавах медь-сурьма при 1000° К. *1* — a_{Cu}; *2* — a_{Sb}

Для меди $\alpha = 190 \cdot 10^{-6}$ град.$^{-1}$ [6] $k \sim 0{,}8 \cdot 10^{-6}$ *атм*$^{-1}$ [7]; для сурьмы $\alpha = 100 \cdot 10^{-6}$ град.$^{-1}$ [6] и $k \sim 2{,}4 \cdot 10$ *атм*$^{-1}$ [7]. Отсюда для меди α равно 5 *кал/см³·град* и для сурьмы 1 *кал/см³·град*. Если предположить, что α / k — величина аддитивная, можно приблизительно оценить величину $(\Delta S - \Delta S_{ид})_{об}$ для сплавов (таб. 4). В общем экспериментальные величины избыточных энтропий т. кие же, хотя отрицательные величины достигаются при более богатых медью составах. Это несоответствие может быть поставлено в связь с отклонением теплоемкостей для сплавов от правила аддитивности Коппа — Неймана. Для жидких сплавов Sb — Cu теплоемкости неизвестны, однако для твердых сплавов имеются некоторые данные [8]. Предположив, что в первом приближении отклонения теп.

Таблица 4

Состав N_{Cu}	1,0	0,826	0,750	0,671	0,451	0,176	0,
$(\Delta S - \Delta S_{ид})_{об}$, *кал/град·г-ат*	0,0	—1,4	—1,6	—1,6	0,0	—1,3	0,

емкостей жидких сплавов от аддитивных величин таковы же, как и в твердых сплавах, можно составить по данным [8] следующую таблицу:

Таблица 5

Состав N_{Cu}	1,00	0,884	0,817	0,701	0,561	0,324	0,0
Средняя ат. теплоемкость	5,85	5,85	6,03	6,13	6,13	6,18	6,16
Ат. теплоемкость по правилу Коппа	5,85	5,88	5,91	5,94	5,98	6,07	6,16
Разность $(C_{оп} - C_{выч})$	0,0	—0,03	+0,12	+0,19	+0,15	+0,11	0,00

Теперь можно оценить влияние отклонения теплоемкости от правила аддитивности Коппа на избыточную энтропию смешения. Положительные отклонения теплоемкости вызывают положительные отклонения энтропии смешения от идеальной, и эти положительные отклонения, увеличиваясь в ту же сторону, что и отрицательные отклонения, связанные с отклонениями объема, маскируют последние. При быстром спаде теплоемкостей сразу становятся заметными объемные отклонения энтропии в сплавах, богатых медью.

Теплоты смешения обоих компонентов хорошо согласуются с работой Каваками [9], который обнаружил такую же асимметричность относительно состава, хотя по нашим данным минимум больше и смещен несколько в сторону меди по сравнению с данными Каваками. Нужно отметить, что данные Каваками для теплот смешения всегда несколько ниже, определяемых методом э. д. с. [10].

ВЫВОДЫ

1. Изучена система Cu—Sb методом э. д. с. в области 0,817—0,067 атомных долей меди в температурном интервале 975—1050°К.

2. Рассчитаны активности для обоих компонентов при 1000° К, а также парциальные и интегральные теплоты смешения и избыточные энтропии.

3. Система дает большое отрицательное отклонение от идеальных законов, которое уменьшается с ростом температуры.

4. Тепловой эффект смешения отрицателен и велик по абсолютному значению.

5. Система характеризуется сложным ходом избыточной энтропии смешения с составом. Этот ход поставлен в связь с отклонением объема и теплоемкости в системе от аддитивности при смешении.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 3.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Отопков, А. В. Никольская и Я. И. Герасимов, Журн. физ. химии, **31**, 1007, 1957.
2. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский и др., Термические константы неорганических веществ, Изд-во АН СССР, М., 1949.
3. O. J. Kleppa, Journ. Amer. Chem. Soc., **71**, 3275, 1949.
4. K. Börnemann, F. Sauerwald, Zs. Metallkunde, **14**, 525, 1922; Landolt-Bornstein, Phys. chem. Tabellen, 2. Erg. Band. I, 328, 1931.
5. G. Scatchard, Trans. Farad. Soc., **33**, 160, 1937.
6. Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин, т. 1, стр. 126. Акц. об-во «Советская энциклопедия» М., 1927.
7. Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин, т. 5, стр. 189. Акц. об-во «Советская энциклопедия», М., 1930.
8. E. Stephens, E. J. Evans, Phil. Mag., **7**, 172, 1929; Landolt-Börnstein, Phys. -chem. Tabellen, 2. Erg. Band. II, 1171, 1931.
9. M. Kawakami, Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ., **19**, 521, 1930.
10. O. J. Kleppa, Journ. Amer. Chem. Soc., **74**, 605, 1952.

A STUDY OF THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF BINARY METALLIC SYSTEMS BY THE ELECTROMOTIVE FORCE METHOD

III. THE SYSTEM COPPER-ANTIMONY

A. A. Vecher, A. V. Nikol'skaya, Ya. I. Gerasimov

(*Moscow*)

Summary

The thermodynamic properties of molten Cu—Sb alloys of 6.7—81.7 atomic % Cu content were investigated with the aid of the e. m. f. method over the temperature range 650° C—800° C. The activities, relative partial molal and total relative heat contents and the entropies were evaluated both for the components and for the system over the total concentration range at 1000° K.

The system shows a very large negative deviation from Raoult's law.

The possible effect of the volume change and of the deviations of the heat capacity of alloys from Kopp's rule was discussed.

ЭЛЕКТРОННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ-АКТИВАТОРОВ И ЭНЗИМАТИЧЕСКИЙ КАТАЛИЗ*

А. Гудо

Известно, что большинство очищенных энзимов не обладает активностью и что добавление к этим чистым энзимам специфических ионов металлов восстанавливает их каталитическое действие. Такие ионы, действующие даже в ничтожных количествах, были названы Бертраном «оли-элементами». Перед биологами возник вопрос о роли, которую они рают в катализе.

Многие [1] полагали, что ион металла служит просто связующим еном между апоэнзимом и активной частью энзима — коэнзимом. Так, пример, когда было установлено, что коэнзим дыхательных энзимов держит четыре пиррольных ядра, связанных с ионом железа, предположили, что обмен между энзимом и субстратом происходит через посдство азота пиррольных групп.

Позже, когда начали учитывать обмен электронов между ионом меала и субстратом, но еще не знали о существовании гибридных комплекв, стали рассматривать энзиматическую реакцию дыхательных энзимов к цепную реакцию [2]. В этом случае ион металла может взаимодействать только с одной молекулой субстрата.

Однако цепные реакции, возможные в гомогенной среде, становятся ьма маловероятными в такой гетерогенной среде, как содержимое етки, где множество заряженных молекул могут обрывать реакционную пь.

Лет пятнадцать тому назад опыты, выполненные in vitro, при помощи ободных ионов металлов, показали, что возможно реализовать неторые энзиматические реакции без энзимов. В отсутствие специфических зимов каталитическая реакция может протекать при нейтральном pH, при этом часто требуется температура выше 37°.

Декарбоксилирование щавелево-уксусной кислоты при помощи своного иона Al^{3+} выполнено этим путем в 1942 г. Кребсом [3]. Однако елось сомнение в наличии аналогии между этой реакцией и действием стазы, так как in vivo ионом металла, активирующим декарбоксилиющий энзим является не Al^{3+}, а Mn^{2+}. К тому же прибавление иона $^{3+}$ к очищенному энзиму не восстанавливает каталитической активсти последнего.

После того как в 1923 г. Луи де-Бройль опубликовал свою теорию новой механики, сначала физика, а затем химия получили значительр развитие. В теоретической химии появилось понятие направленной лентности.

Природа связей. Не будет излишним напомнить о вероятной роде связи между ионом металла и молекулами протеина в металлоотеиновых комплексах:

1) Связь электростатическая, образующаяся между двумя ионами, сущими противоположные по знаку заряды. Так как молекулы протеи дипольны, речь может идти о связи ион — диполь между ионом меала и протеином;

---

* Статья написана для Журнала физической химии СССР (перевод Н. Н. Лежа).

2) связь координационная, возникающая вследствие обобщения пары электронов — донора и акцептора. Атом может функционировать столько раз в качестве донора, сколько он имеет пар валентных электронов, и столько раз быть акцептором, сколько в нем имеется свободных ячеек;

3) связь ковалентная, при которой каждый из вступающих в связь атомов дает один электрон для образования пары электронов, обусловливающих связь.

Согласно Паулингу, резонанс между различными возможными структурами стабилизует молекулу при условии возможности непрерывного перехода от одного типа связи к другому. Так, в случае поливалентных элементов может существовать резонанс между ионной и ковалентной структурой, в которой участвуют только внешние орбиты $4s$, $4p$, $4d$. Подобный резонанс уже невозможен в комплексе, где гибридные связи используют орбиту $3d$. Объяснение этому, данное Паулингом, такое: «Если обе рассматриваемые структуры содержат различное число неспаренных электронов, переход от одной из них к другой не может быть непрерывным: прерывность соответствует спариванию или распаду пары электронов».

Советские ученые очень тщательно изучали вопрос о химической связи. Они обстоятельно критиковали взгляд на резонанс как на физическую реальность. Как и Паулинг, они полагают, что границ между различными типами структуры не существует и что нельзя говорить об абсолютных ионных или ковалентных связях. Однако, следуя А. М. Бутлерову [4], А. Н. Теренин [5] и другие указывали, что следует рассматривать структурные формулы как предельные, дающие понятие о направлении смешения электронов.

Устойчивость связей. Изучим устойчивость связи между ионом металла и атомом субстрата, осуществляющим связь, рассматривая предельные структуры комплекса.

Электростатическими являются те связи, которые образуются между разноименно заряженными частицами. Условием устойчивости такой связи является наличие сильного положительного заряда на одной частице и сильного отрицательного заряда на другой. Каждое ядро тогда окружено своим электронным облаком, объем которого невелик.

В электростатических комплексах, изучаемых нами, положительным является ион металла, а отрицательным ионом — группа атомов в протеине.

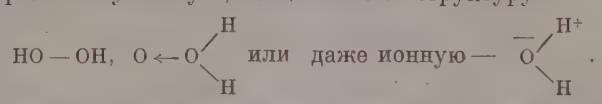
Если ион металла сильно положителен, а заряд отрицательного иона невелик, электронное облако последнего более размыто вокруг ядра. Действительно, электроны одновременно притягиваются ядрами своих атомов и положительным ионом металла. Связь будет прочна только в случае, когда силы, действующие на электроны, компенсируют друг друга.

Если же ион металла очень сильно заряжен положительно, а заряд отрицательной группы очень мал,— один из валентных электронов субстрата может быть перенесен на орбиты иона металла.

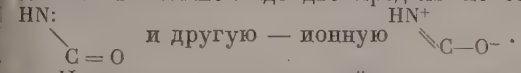
В комплексах, образованных внутренними орбитами ионов металлов переходного типа, электроны этих ионов притягиваются их ядрами и отталкиваются электронным облаком субстрата. Последний должен содержать полярную слабо отрицательную группу, чтобы отталкивать электроны $3d$. Силы, действующие на электроны иона металла и, в частности, на электроны $3d$, имеют ту же направленность. Они смещают электроны в сторону ядра иона металла. Электроны связующего атома субстрата подвергаются действию ядра этого атома и, с другой стороны, притягиваются положительным ионом металла. Комплекс становится устойчивым тогда, когда большинство орбит $3d$ станут насыщенными. Электронные пары, возникающие в этих орбитах, служат экраном между ядром иона металла и электронами наиболее внешних орбит; вследствие этого элек-

роны внешних орбит лишь слабо притягиваются ядром иона металла. Становится понятным, почему даже незначительное изменение заряда связующего атома субстрата может изменять положение внешнего электрона.

Поляризация и структура связывающей группы субстрата в зависимости от иона металла-активатора. Некоторые из связывающих групп субстрата могут иметь две различные структуры, одну ионную, другую — ковалентную, в зависимости от природы иона или групп, с которыми они связываются. Так, например, молекула H_2O_2 в зависимости от реакций, в которых она участвует, может иметь структуру*:



Равным образом можно приписать пептидной связи между аминокислотами в полипептиде две предельные структуры: одну — ковалентную



Наличие группы, несущей заряд, или иона металла может определить структуру связующей группы соответственно той или иной предельной структуре.

1) Силы электростатические. Сильно положительный ион, энергично притягивая электроны связующего атома субстрата, поляризует его, образуя отрицательно заряженный ион. Молекула субстрата, следовательно, стабилизуется с образованием ионной структуры.

2) Магнитный дипольный момент спина. Ионы металла с ненасыщенными орбитами $3d$, содержащие достаточное количество неспаренных электронов, чтобы иметь значительный магнитный дипольный момент спина, будут действовать, как сильно положительные ионы. Действительно, как и последние, они сильно притягивают электроны связующего атома и поляризуют его. Молекула субстрата принимает ионную структуру.

3) Ионы металлов слабо положительные, у которых дипольный момент спина равен нулю или немного выше нуля, не могут поляризовать связующие группы субстрата. Они образуют связь с слабо отрицательными группами и дают координационные связи.

КЛАССИФИКАЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ, УЧАСТВУЮЩИХ В ЭНЗИМАТИЧЕСКОМ КАТАЛИЗЕ

Металлы, которые чаще всего встречаются в энзиматических комплексах, можно разбить на две основные группы:

I. Металлы, атомы которых не имеют таких орбит $3d$, которые могли бы быть использованы для образования координационной связи, но которые дают ионы с значительным положительным зарядом. Они образуют комплексы со связью электростатического характера.

Такими металлами, в таблице Менделеева, являются:

элементы II группы, подгруппы a: Mg, Ca, Ba, действующие в двухвалентном состоянии;

элементы II группы, подгруппы b: Zn, действующие в двухвалентном состоянии;

элементы III группы подгруппы a: Al в трехвалентном состоянии.

II. Элементы, имеющие орбиты $3d$ с незаполненными ячейками. После спаривания неспаренных электронов одна или две орбиты $3d$ могут ос-

* О структуре молекулы H_2O_2 см. W. Schumb, C. Satterfield a. R. Wentworth, Hydrogen Peroxide, Reinhold Pabl. Corp. monograph. Ser. 128, p.316. *(Примечание Редакции.)*

вободиться и образовать координационную связь. Среди таких элементов активными в энзиматическом катализе являются:

в I группе, подгруппа *b*: Cu и Ag, действующие в двухвалентном состоянии, в котором они имеют один неспаренный электрон в слое 3 *d*;

в VII группе, подгруппа *a*: Mn в двухвалентном состоянии, в котором он имеет пять неспаренных электронов;

в VIII группе: Fe активное в трехвалентном состоянии, в котором его атом имеет пять неспаренных электронов Co и Ni, наиболее активные в двухвалентном состоянии.

МЕХАНИЗМ КАТАЛИЗА СВОБОДНЫМИ ИОНАМИ МЕТАЛЛА

В качестве примера рассмотрим декарбоксилирование дикетоновых кислот в присутствии свободного иона Al^{3+}, поскольку эта реакция могла быть реализована in vitro с щавелево-уксусной кислотой. Ион Al^{3+} принадлежит к числу сильно заряженных положительных ионов, которые, не имея свободных орбит 3*d*, могут давать только электростатические комплексы. Чтобы образовать стабильные комплексы с такими ионами металлов, комплексообразователи не должны обладать высокой поляризуемостью. Действительно, если радиус иона металла невелик, связующие группы комплексообразователя находятся на близком расстоянии от центрального иона и слабо заряжены отрицательно: они могут нейтрализовать заряд иона металла. В этом случае может произойти окислительный катализ, в котором носитель связующих групп играет роль субстрата.

Поле, созданное катионом и определяемое отношением заряда иона к квадрату радиуса, равно 9,2 для Al^{3+} и лишь 3,3 в случаях Mg^{2+} и Ba^{2+}. В присутствии двухатомной карбоновой кислоты ион металла сильно поляризует связующие группы. При этом появляется возможность образования электростатической связи и с отрицательными ионами, возникшими вследствие этой сильной поляризации. Al^{3+} может образовать электростатический комплекс с тремя молекулами щавелево-уксусной кислоты.

Радиус иона здесь равен 0,83 Å. Так как эта величина невелика, шесть связующих групп располагаются близко к центральному иону, обладающему высоким окислительно-восстановительным потенциалом.

Связующие группы каждого из субстратов обладают различным отрицательным зарядом. Та группа, электроны которой наиболее прочно удерживаются ядром отрицательного иона связи, т. е. имеющая меньший отрицательный заряд, будет взаимодействовать с центральным ионом посредством электрона свободной валентности. Три молекулы субстрата могут этим путем нейтрализовать центральный ион.

Указанное смещение зарядов вызывает каталитическую реакцию. Следовательно, мы можем установить условия, необходимые для того, чтобы свободный ион металла вызвал каталитическую реакцию внутри промежуточного комплекса. Эти условия таковы:

1) необходимо, чтобы поле катиона было достаточным для поляризации субстрата;

2) окислительно-восстановительный потенциал должен быть достаточно высок, чтобы субстрат мог окисляться;

3) необходимо наличие такого количества донорных групп, которое соответствовало бы числу валентных электронов, которое может принять ион металла.

Это условие объясняет неудачу попыток декарбоксилировать щавелево-уксусную кислоту при помощи свободного иона Mg^{2+}. Действительно, этот катион дает октаэдрические комплексы с тремя молекулами указанной кислоты, но может принять только два электрона, чтобы нейтрализоваться. В этом случае не может возникнуть каталитическая реакция между двухвалентным ионом металла и тремя молекулами субстрата.

4) Связующие группы комплексообразователя не должны иметь вполне равных зарядов, чтобы мог реализоваться переход электронов.

Так, например, ион Al^{3+} не катализирует декарбоксилирование ацетоуксусной кислоты, так как все шесть связующих групп, образованные тремя челатирующими агентами, имеют существенно равный отрицательный заряд *.

В этом случае равенство кулоновского притяжения между центральным ионом и каждой из шести групп обусловливает возникновение стабильного электростатического комплекса.

МЕХАНИЗМ КАТАЛИЗА НЕНАСЫЩЕННЫМИ ГИБРИДНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ АДДЕНД—МЕТАЛЛ

Диастатический катализ без энзимов был также осуществлен in vitro при помощи органометаллических комплексов. Так, Снелл [6] провел in vitro гидролиз пептидной связи дипептида при помощи соединения пиридоксаль — Cu^{+}.

Позже Л. А. Николаев [7] получил комплексы, активные по отношению к разложению H_2O_2. Эти соединения представляют собой комплексы диаминов и меди с координационным числом. 4. Они тем более активны, чем менее стабилен комплекс адденд — металл — субстрат. Однако энергия активации реакции во всех случаях одна и та же.

Если, согласно Л. А. Николаеву, мы назовем «аддендом» молекулы, дающие с ионом металла комплекс, активный в биологическом катализе, мы сможем подметить аналогию между этими аддендами и полярными группами энзимов, которые образуют с ионом металла коэнзим.

Общими свойствами их являются:

1) способность удерживать ион металла в его валентном состоянии в отсутствие субстрата;

2) способность давать гибридные ненасыщенные комплексы, т. е. такие, в которых образование новых гибридных связей возможно и обусловливает связь иона металла с полярной группой субстрата.

Органометаллическим соединениям, соответствующим коэнзимам, обычно отвечают координационные числа 2 или 4, но электронная структура иона металла позволяет допустить образование комплекса адденд — металл — субстрат с координационным числом 6.

В зависимости от электронного строения иона металла и согласно величине отрицательного заряда связующих групп можно получить:

А. Стабильный комплекс, соответствующий координационному числу 4, оставляющий свободными две гибридные связи, могущие давать:

а) две прочные связи между ионом металла и связующими группами адденда, приводящие к образованию стабильного комплекса, отвечающего координационному числу 6 и, следовательно, каталитически неактивному;

б) лабильные связи с комплексообразователем, вследствие чего комплекс может стать активным.

В. Нестабильный комплекс, соответствующий координационному числу 4, быстро превращающийся в комплекс, отвечающий координационному числу 6, с комплексообразователем, связующие группы которого дают с ионом металла:

а) стабильные связи, блокирующие ион металла;

б) нестабильные связи, менее прочные между ионом металла и субстратом, чем между этим ионом и аддендом.

Комплекс адденд-металл может тогда быть активным на субстрате.

Я постараюсь показать, как in vivo, где возможны все химические взаимодействия, могут образовываться комплексы различной активности

* «Челатирующий агент», т. е. адденд комплекса. (*Примечание Редакции.*)

в зависимости от строения электронного облака центрального иона металла и от величины отрицательного заряда полярных групп присутствующих молекул.

I. Ионы металлов, не имеющие свободных орбит $3d$. Ионы металлов, несущие значительный положительный заряд, образуют в присутствии сильно отрицательных групп прочные электростатические связи. Следовательно, при этом образовывается устойчивый электростатический комплекс. В таком комплексе все гибридные связи прочны, и он каталитически неактивен, т. е. является, с биологической точки зрения, ингибитором.

Адденды, представленные в энзиме теми группами, которые образуют с ионом металла коэнзим, должны сохранить этот ион в его валентном состоянии и потому не могут быть донорами. Представляется поэтому, что эти адденды должны быть группами нейтральными или слабо заряженными положительно. Кроме того, координационное число в комплексе адденд—металл не должно превышать 4. Структура активного комплекса такого рода известная: это хлорофилл, активной частью которого является комплекс: $Mg^{2+}(Py)_4$, вполне отвечающий тому, о чем сказано выше.

В карбоксипептидазе ион металла настолько прочно связан с коэнзимом, что их весьма трудно разделить. Представляется вероятным, что ион Mg^{2+} образует с нейтральными или положительно заряженными группами комплекс, отвечающий координационному числу 4. Остаются две гибридные связи у иона металла, могущие присоединить субстрат. Так как поле катиона достаточно сильное, оно поляризует пептидную связь молекулы протеина, вызывая образование структуры $\overset{HN^+}{\diagdown}C-O^-$.

Ион металла связывается с O^- ионной связью. Вследствие небольшой величины ионного радиуса и значительного окислительно-восстановительного потенциала иона Mg^{2+} этот ион способен захватывать валентный электрон, который затем оттягивается группой, ближайшей к N^+. При этом пептидная группа переходит в $HN-C=O$. Поскольку энергия связи $C=O$ выше, чем связи $C-N$, разрывается последняя; это происходит в тот момент, когда субстрат связывается с металлом.

В декарбоксилазе ион металла должен одновременно взаимодействовать с двумя молекулами субстрата, вследствие чего он должен быть связан с энзимом посредством атома N^+ кольца анейриндифосфата. Четыре молекулы анейриндифосфата и один ион Mg^{2+} образуют коэнзим.

В карбоксилазах, действующих на двухатомные кислоты, ион металла, будучи связан с двумя карбоксильными группами каждого из субстратов, может соединиться только с двумя полярными группами энзима.

Понятно, почему Al^{3+}, который в состоянии свободного иона проявляет активность в отношении декарбоксилирования двухатомных кислот, не может активировать специфические энзимы. Действительно, Al существует только в виде нейтрального атома или трехвалентного иона, который, следовательно, должен одновременно получать три электрона от трех отрицательно заряженных ионов, связанных с ним. Будучи связан двумя карбоксильными группами каждого субстрата, он не может связаться с энзимом, или, точнее, если он связан двумя группами с энзимом, ему невозможно связаться с тремя молекулами субстрата.

Подводя итог изложенному, можно сказать, что в комплексе энзим—металл — субстрат, в котором ион металла несет значительный положительный заряд, связующие группы энзима или адденды активного комплекса должны быть нейтральны или слабо положительны; наоборот, связующие группы субстрата, на которых проявляется активность иона металла, должны иметь лишь слабый отрицательный заряд.

II. Координационные комплексы, образованные внешними и внутренними орбитами. Среди

нов металлов, имеющих ненасыщенные орбиты $3d$, некоторые обдают вполне свободными орбитами $3d$, а у других, при полном заполнии всех орбит, на некоторых из них имеется только один ненасыщенй электрон. В последнем случае одна или две орбиты могут быть вобождены путем спаривания указанных электронов.

В биологическом катализе активны те ионы, в которых при образонии координационных комплексов происходит спаривание электронов $3d$.

Действительно, ионы металлов, обладающие до образования комплекдвумя свободными орбитами $3d$, образовывают комплексы при помощи их орбит, независимо от степени отрицательности связующих групп субрата, и это происходит без затраты энергии. Образованные таким обзом комплексы инертны в биологическом катализе. Если ион металла еет две свободные орбиты $3d$, он образовывает комплекс, отвечающий ординационному числу 6. Такого рода комплексы могут являться биоическими ингибиторами, так как они блокируют молекулы субстрата.

Из ионов металлов, имеющих ненасыщенные орбиты $3d$, биологически гивны те, которые обладают от пяти электронов $3d$ (5 орбит, каждая которых занята одним неспаренным электроном) до 9 электронов $3d$ насыщенные орбиты и одна занятая неспаренным электроном).

Чтобы быть активным в биологическом катализе, координационное число мплекса энзим — металл не должно превышать 4, причем сохраняется зможность перехода к координационному числу 6— в присутствии ецифического субстрата. При возникновении комплекса энзим — металл и адденд — металл, отвечающего координационному числу 4, наиболее ицательные группы образуют ионный комплекс, слабо положиьные или нейтральные — гибридный комплекс за счет внешних орв sp^3, тогда как связующие группы, несущие слабый отрицательный зад, облегчают квадратную (carrée) гибридизацию sp^2. Субстрат, которым гда является дипольная молекула, как правило, имеет связующую ппу, обладающую отрицательно заряженным ионом. В пептидах таі группой является аминогруппа, которая может быть донором пары ектронов, если связующий атом не слишком сильно заряжен положиьно.

1. Комплекс адденд—металл или коэнзим, обраванный гибридизацией sp^3. Когда коэнзим адденд — талл или коэнзим дают комплекс гибридизации sp^3, имеется возможность разования комплекса адденд — металл — субстрат, отвечающего коинационному числу 6: а) за счет внешних орбит sp^3d^2; б) за счет внутних орбит d^2sp^3.

Рассмотрим несколько примеров активных комплексов и укажем, ков, с нашей точки зрения, механизм действия этих комплексов.

а) Пусть комплекс образован с веществами (аддендами), связующие ппы которых нейтральны или слабо положительны.

Тогда внутри комплекса между аддендом и субстратом будут действоь силы отталкивания, которые обусловят малую стабильность комплекбез участия иона металла. Комплекс распадается без каталитической кции.

Если адденд содержит две полярные группы, несущие противоположзаряды, что реализуется в случае протеинов, ион металла образует ную связь с отрицательно заряженным ионом субстрата.

Выше указывалось, что ион металла, имея значительный магнитный мот спина, вызванный наличием неспаренных электронов, должен дейовать как сильно положительный ион, интенсивно притягивая элекны связующей группы субстрата. Если связующая группа лишь слабо ицательна, один валентный электрон может перейти на центральный металла. Однако если вторая связующая группа в достаточной стеи положительна, она может перевести комплекс из состояния dsp^3 остоянию sp^3d^2, в котором он вновь получает электрон-восстановитель.

Примером иллюстрирующим этот случай, является лейцил-глицин, где ион Mn^{2+} должен действовать аналогично сильно положительному иону Mg^{2+}. Он поляризует пептидную связь по ионному механизму. Если отрицательный ион имеет лишь незначительный заряд, валентный электрон задерживается в орбите $3d$, но если заряд соседней положительной группы достаточен, он может перевести этот электрон на внешнюю орбиту sp^3d^2.

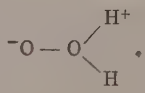
б) Пусть комплекс образован внутренними орбитами d^2sp^3 с двумя связующими, достаточно слабо отрицательными группами.

Изучим относящиеся к этому случаю каталитические реакции пероксидазы и каталазы, в течение которых экспериментаторам удалось провести магнитные измерения.

Коэнзим дыхательных энзимов образован ионом окисного железа, связанным с четырьмя пирольными группами $Fe^{3+}(Py)_4$. Магнитный момент указывает, что здесь имеются пять неспаренных электронов в орбитах $3d$ центрального иона. Коэнзим является комплексом, образованным внешними орбитами sp^3 (рис. 1).

Рассмотрим механизм реакции с участием пероксидазы. Известно, что этот энзим может действовать на H_2O_2, являющуюся субстратом, только при наличии вещества, обладающего свойствами восстановителя. Восстанавливающая группа, несущая слабый отрицательный заряд, может взаимодействовать с металлическим ионом, вызывая спаривание электронов $3d$ с освобождением орбиты, могущей принять пару связующих электронов. Это обнаруживается экспериментально в течение реакции: измерения показывают наличие трех неспаренных электронов.

Дипольный магнитный момент спина в этом случае уменьшается, но все же достаточен для того, чтобы поляризовать молекулу субстрата, обусловливая полную структуру



Ионная связь может образоваться между ионом окисного железа и отрицательно заряженным ионом. Однако последний имеет лишь слабый заряд; если же учесть, что ионный радиус Fe^{3+} короткий, и молекула субстрата имеет малые размеры, эта молекула может подойти близко к иону железа и в значительной степени ослабить его заряд. При этом освобождается орбита $3d$, после чего она может принять электрон свободной валентности.

В этом случае комплекс превращается в комплекс d^2sp^3 закисного железа. Это соответствует экспериментальным данным — второму измерению в течение реакции, выявляющему наличие двух неспаренных электронов.

Связь между двумя атомами кислорода в H_2O_2 здесь разрывается и атом кислорода, будучи сильно отрицательным, стремится превратить комплекс, образованный внутренними орбитами d^2sp^3, в комплекс, образованный внешними орбитами sp^3d^2. Пара электронов восстанавливающего субстрата и электрон свободной валентности притягиваются атомом кислорода, что связывает этот атом с восстанавливающим веществом. Реакция между обоими субстратами освобождает обе орбиты связи $3d$ иона металла, и коэнзим вновь переходит в исходное состояние sp^3 с окисным железом.

Этот результат подтверждается третьим измерением, производимым в конце реакции.

Подобные же измерения выполнены в течение каталитической реакции с участием каталазы, но их труднее осуществлять, так как обе молекулы H_2O_2 одновременно связываются с каталазой. Однако, так же как и в пр

дыдущем случае, обнаруживается промежуточный комплекс с двумя неспаренными электронами, который несомненно является комплексом d^2sp^3 закисного железа. Так же как и в случае с пероксидазой, в конце реакции энзим возвращается к состоянию окисного железа sp^3.

Это—единственные энзиматические реакции, в течение которых проводились магнитные измерения*. Они помогли мне проверить теорию, и было бы весьма желательно, чтобы подобные измерения были проведены для других каталитических реакций.

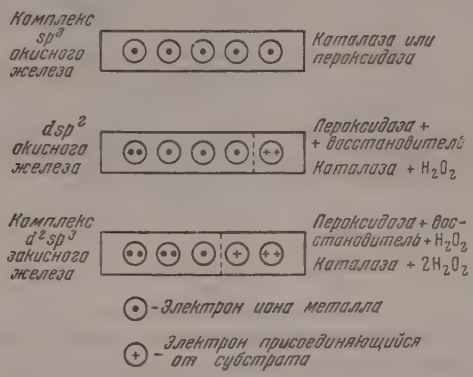


Рис. 1

2. Комплекс гибридизации dsp^2 адденд—металл или коэнзим. Когда центральный ион (металла) связан с группами энзима, несущими слабо отрицательный заряд, коэнзимом является гибридный комплекс dsp^2.

В присутствии субстратов, каждая из связующих групп которых заряжена слабо отрицательно, коэнзим может давать стабильный комплекс d^2sp^3. Этот комплекс инертен и, следовательно, неактивен и в биологическом катализе. Можно даже рассматривать комплекс d^2sp^3 как ингибитор, так как в нем блокируется металлический ион, образующий неактивное химическое соединение.

В случае, когда субстратом является протеин, концевая полярная группа COO более или менее слабо заряжена отрицательно.

Исходной группой является аминогруппа, которая также может быть в той или иной степени заряжена. Эта аминогруппа либо положительная как в гистидине, либо сильно отрицательна, как в гуанидиновой группе аргиназы.

Легко видеть, что с такими субстратами коэнзим гибридизации dsp^2 будет иметь тенденцию переходить к гибридизации d^2sp^2 при помощи группы, несущей наименьший отрицательный заряд, тогда как группа, имеющая наибольший положительный заряд, будет связана внешней орбитой. Комплекс, тем не менее, будет стабильным комплексом d^2sp^3, если ион металла может освободить две орбиты $3d$ путем спаривания электронов $3d$.

Механизм катализа будет, следовательно, зависеть не только от степени электроотрицательности связующих групп субстрата, но также и от числа неспаренных электронов в орбитах $3d$ иона металла.

Действительно, в случаях, когда ион металла имеет немного незаполненных ячеек, может случиться, что образование комплекса за счет внутренних орбит путем спаривания электронов $3d$, влекущее за собою осво-

* В оригинальном тексте сноски нет. (*Примечание Редакции.*)

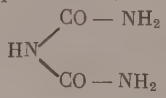
бождение одной или двух ячеек, вызывает переход электрона с внутренних орбит $3d$ на более внешнюю нестабильную орбиту.

Этот случай имеет место при образовании комплекса dsp^2 с двухвалентной медью и комплекса dsp^3 двухвалентного кобальта.

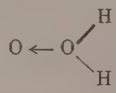
а) Случай Cu^{2+}, являющегося ионом-активатором

Ион Cu^{2+}, имея четыре насыщенные орбиты $3d$ и пятую орбиту с одним неспаренным электроном, должен для образования комплекса гибридизации dsp^2 освободить эту пятую орбиту путем перехода неспаренного электрона на менее стабильную орбиту.

Каталитическое действие Cu^{2+} может быть изучено по экспериментальным данным Л. А. Николаева [7], полученным в очень интересных исследованиях каталитического распада H_2O_2 в присутствии комплексов двухвалентной меди, связанной с двумя молекулами диамина. Наиболее активный комплекс получен при помощи биурета:



Поскольку связующими группами, легче всего играющими роль «доноров», будучи электроотрицательными, являются группы NH_2, можно предположить, что активный комплекс адденд—металл образован двумя молекулами биурета и одним ионом Cu^{2+}, причем это комплекс гибридизации dsp^2 (рис. 2). Магнитный дипольный момент спина в этом комплексе мал, вследствие чего при наличии H_2O_2 молекулы последней приобретают ковалентную структуру



Образуется комплекс адденд—металл—субстрат, соответствующий координационному числу 6, очень мало стабильный, включающий две молекулы субстрата. Неспаренный электрон $3d$, переведенный на внешнюю орбиту, захватывается связующим атомом O (являющимся «акцептором»).

При этом соединяются два связующих атома O и разрывается координационная связь O←O внутри молекулы H_2O_2. Медь в комплексе тогда находится в закисной форме (10 эклектронов $3d$). Ион Cu^+ не дает комплексов, образованных только атомами N связующих групп, вследствие чего комплексные соединения закисной меди мало стабильны.

В присутствии избытка H_2O_2, Cu^+, легко окисляется в Cu^{2+}, и цикл реакции может возобновиться, откуда следует, что реакция имеет первый порядок.

Если аддендами являются аминокислоты, то равным образом получается комплекс адденд—металл, гибридизации dsp^2, в котором участвуют две молекулы адденда. Этот комплекс значительно более стабилен, так как Cu^+ связан с N и O^-. Каталитическая реакция возможна, как и в предыдущем случае, но полученный комплекс закисной меди остается стабильным и неактивным.

Когда все возникшие комплексы адденд—окисная медь перейдут в закисное состояние, каталитическая реакция становится невозможной. В этом случае реакция должна иметь нулевой порядок.

Кроме изложенного следует отметить, что в случае аминокислот, содержащих заряженную аминогруппу (N^+)электрон $3d$ иона металла, перешедший на внешнюю орбиту, может быть захвачен аминогруппой. Вследствие этого комплекс адденд—металл становится неактивным.

Активные комплексы Л. А. Николаева имеют сходство с энзиматиче-

ними комплексами. Адденды, связанные с центральным атомом металла, играют ту же роль, что и группа энзима, образующая с ионом металла коэнзим. Однако по отношению к одному и тому же субстрату, каковым является H_2O_2, активные комплексы Л. А. Николаева более активны, т. е. в большей степени ускоряют распад перекиси.

Этот факт объясняется тем, что при образовании активного комплекса dsp^2 окисной меди уже имеется переход электрона на самую внешнюю и наименее стабильную орбиту. В случае же дыхательных энзимов мы имеем дело с заторможенными реакциями, так как только субстрат вызывает спаривание и переход электронов:

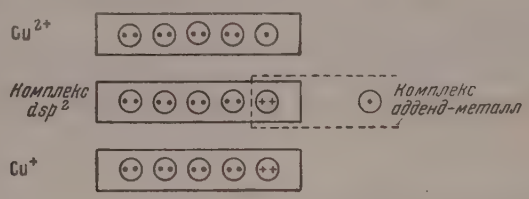


Рис. 2

б) Случай, когда ионом-эктиватором является Co^{2+}

Ион Co^{2+} имеет три неспаренных электрона на орбитах $3d$, что обусловливает дипольный момент спина по расчету, равный 3,88 магнетонам Бора и наблюдаемый орбитальный момент, равный 5,2 магнетонам. Отсюда следует, что ион Co^{2+} свободный или связанный в комплекс sp^3, образует легче ионные связи с O^-, чем ковалентные с N^-, т. е. свяжет пептидную группу субстрата в ее ионной форме.

В дипептидазах, как я предполагаю, коэнзим имеет гибридизацию sp^3, т. е. ион металла сохраняет только один неспаренный электрон, активный комплекс имеет магнитный момент меньше 2 магнетонов Бора.

В присутствии дипептида центральный ион металла будет стремиться фиксировать пептидную связь в форме ковалентной структуры, получая пару валентных электронов от связующего атома N^-. Чтобы получить эту пару электронов на орбите $3d$ иона металла, необходим переход седьмого электрона $3d$ на внешнюю менее стабильную орбиту, с которой он может быть захвачен группой $C = O$, акцепторной и близкой к связующему атому. Образование свободного радикала облегчит возникновение связи группы $C = O$ с группой OH и разрыв пептидной связи.

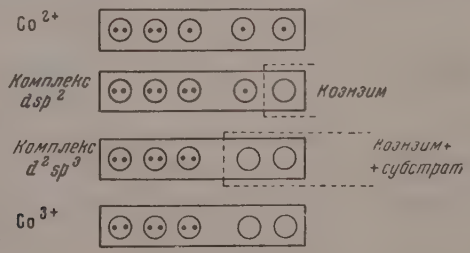


Рис. 3

По окончании реакции кобальт в комплексе находится в окисном состоянии, сам же комплекс диамагнитен и, следовательно, не активен.

Таким образом, реакция не зависима от концентрации субстрата, но зависит от степени насыщенности энзима.

ВЫВОДЫ

В соответствии с распределением электронов по орбитам ионов, каталитически активных в диастазных реакциях, представляется возможным объяснить образование энзимов in vivo и энзиматический катализ, который является межмолекулярным процессом.

Механизм этой реакции заключается в переносе электронов субстрата к иону металла в случае окислительного энзима, и от иона металла к субстрату в случае восстанавливающего энзима.

Когда субстрат является донором электронов свободной валентности, то это происходит при посредстве двух различных связующих групп. Отсюда следует, что дело всегда идет о проблеме перехода одного электрона от данного иона к другому.

Уже качественное исследование этой проблемы без применения количественных расчетов показывает, что волновая механика столь плодотворная в физике и в химии, может значительно способствовать и развитию биологии.

Институт А. Пуанкаре,
лаборатория теоретической физики
(руководитель Л. де-Бройль)

Поступила
16.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Bergmann, Advances in Enzymologie, 2, 49, 1942.
2. D. Keilin a. E. F. Hartree, Biochem. Journ., 49, 88, 1951.
3. Krebs, Chemical a. Engineering News, 1954.
4. А. М. Бутлеров, Избранные труды по органической химии. Изд-во АН СССР, 1951.
5. Состояние теории химического строения в органической химии, Всесоюзная конференция 11—14 июня 1951. г.
6. Snell, Journ. Amer. Chem. Soc., 67, 194, 1945.
7. Л. А. Николаев, Журн. физ. химии, 28, 19, 749, 1954.
8. A. Goudot, C. R., 242, 1614, 2003; 243, 953, 1957.

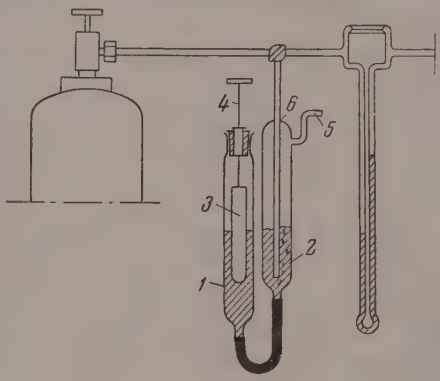
МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

ІАНОСТАТ ТОНКОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ

Г. П. Корнейчук

В исследованиях, требующих регулирования и поддержания определенных скоостей потоков газов, пользуются жидкостными маностатами. Регулирование скоростей отоков достигается повышением или понижением в них столба жидкости сопротивеения, через который беспрерывно, с малой скоростью, проходит избыток газа [1, 2]. Жидкость для маностата подбирают инертную к газу.

Для регулирования и поддержания постоянных скоростей потока сернистого аза, окиси углерода, аммиака нами применен маностат с боковым уравнительным осудом, заполненным ртутью. Такой аностат состоит из двух, заполненных тутью сосудов *1* и *2*, сообщающихся ежду собой каучуковой трубкой (ринок). Высота столба сопротивления онко регулируется погружением или однятием плавающего пустотного стекянного поплавка *3* при помощи винта Избыток газа, после преодоления олба сопротивления с парами ртути, трубке *5* выводится в тягу. Боковой равнительный сосуд со ртутью устаавливается так, чтобы на реометре эрепад давлений жидкости был близям к нулю, и крепится к раме устаовки.



1 — стеклянный поплавок; *2* — ртуть; *3* — трубка, для отвода газов в тягу; *4* — спай трубок; *5*—резиновая пробка; *6* — втулка для винта; *7* — винт; *8* — реометр

Дальнейшее повышение столба опротивления осуществляется погруением поплавка при помощи винта *4*.

В маностате такой конструкции беспечивается полная герметичность, к как вместо пробки в нем сделан пай *6*.

Кроме того, в нем отсутствуют аучуковые трубки, соприкасающиеся газом.

Опыт показал, что регулирование высоты столба боковым уравнительным сосудом з предлагаемого нами приспособления весьма затруднительно. Маностат, примеенный нами, позволил легко регулировать потоки перечисленных газов.

Для аммиака, вместо ртути, удобно пользоваться трансформаторным маслом. оответственно чувствительность регулирования, вследствие малого удельного веса асла, значительно повышается.

Для других газов, жидкости для маностата подбираются сообразно их свойствам.

Академия наук УССР
Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского

Поступила в редакцию
9.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, ОНТИ, 1935, стр. 311.
К. В. Чмутов, Техника физико-химического эксперимента, Госхимиздат, 1954, стр. 162.

A MANOSTAT FOR THE FINE CONTROL OF FLOW OF GASES

G. P. Korneichuk
(*Kiev*)

Summary

A mercury filled manostat with a side levelling arm is proposed for regulating and intaining at a constant level the rates of flow of such gases as carbon monoxide, sulidioxide and ammonia.

ДИСКУССИЯ

О ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ЛОГАРИФМИКЕ

В. П. Шишокин

В развернувшейся на страницах «Журнала физической химии» дискуссии о термохимической логарифмике А. Ф. Капустинский [1] утверждает, что он якобы дал опровержение [2] тех критических замечаний, которые были сделаны мною [3] в адрес термохимической логарифмики. К. П. Мищенко и Е. А. Подгорная [4] мои возражения против термохимической логарифмики считают недоразумением. А. Ф. Капустинский и К. П. Мищенко и Е. А. Подгорная полагают, что я пользовался устаревшими термохимическими данными, и что я недопустимо растягивал масштаб ординат (теплот образования соединений). Эти замечания являются совершенно необоснованными.

Правило термохимической логарифмики было дано А. Ф. Капустинским на примерах из химии галидов в 1948 г. [5]. Естественно, что для решения вопроса о правильности или неправильности термохимической логарифмики следовало исходить из тех же данных, которые были в то время в распоряжении А. Ф. Капустинского. Я пользовался русским переводом справочника Кэя и Лэби, изд. 1949 г. [6]. Но совершенно те же величины теплот образования галидов приведены в справочнике под редакцией Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинского и др. [7], изданном в том же 1949 г.; отклонения имеются лишь для хлористого калия (в 0,1%) и йодистого калия (в 1%), причем отклонение для йодистого калия, как будет видно из дальнейшего, говорит не в пользу термохимической логарифмики.

При построении графиков масштаб должен выбираться таким, чтобы он не маскировал погрешности определений; на графиках же А. Ф. Капустинского это условие в большинстве случаев не соблюдено (взят очень небольшой масштаб для теплот образования). Масштаб должен выбираться таким, чтобы фигуративные точки определяли по возможности прямые линии под углом 45 и 135° к оси абсцисс; в этом случае получается наибольший разброс точек по отношению к обеим осям, но если все же будет иметь место направление прямой линии, то это явится наилучшим доказательством правильности выбора координат. На рисунке представлено сопоставление диаграмм для йодидов щелочных металлов, построенных по методу А. Ф. Капустинского (*1*) (термохимическая логарифмика), и по моему способу (*2*) (зависимость между теплотой образования и квадратным корнем из ионизационного потенциала). Рисунок показывает, что разброс точек, построенных по методу А. Ф. Капустинского, так велик, что на-глаз весьма затруднительно провести прямую линию. Прямая линия была построена путем определения ее уравнения по способу наименьших квадратов: $E = 15{,}4 \lg z + 56{,}8$. На рисунке пунктиром указаны области возможных погрешностей (из расчета $\pm$ 1%). Все точки, построенные по моему способу, лежат в области погрешностей; из точек же, построенных по методу А. Ф. Капустинского, две точки (для калия и натрия) значительно выходят за пределы этой области, причем точка, помеченная прямым крестиком, отвечающая теплоте образования иодистого калия, указанной в справочнике [7], еще дальше отклоняется от прямой линии, чем точка, помеченная косым крестом, построенная по данным, взятым из справочника [6].

Отклонения от логарифмики для йодидов в случае KJ составляют 3,1%, а в случае NaJ—4,8%.

Вычисленное мною уравнение термохимической логарифмики для хлоридов щелочных металлов имеет вид: $E = 7{,}9 \lg z + 92{,}56$ (отклонение для хлористого калия составляет 1,7%, а для хлористого натрия 2,4%); уравнение для бромидов: $E = 11{,}7 \lg z + 77{,}32$ (отклонение для бромистого калия 2%, а для бромистого натрия 3%).

Конечно, нельзя говорить о применении таких логарифмик к точному решению задач интерполирования и экстраполирования. Так, если составить уравнение прямой по теплотам образования лишь йодидов лития, калия, рубидия и цезия ($E = 14{,}26 \lg z + 59{,}21$), то теплота образования йодида натрия будет получена по расчету с погрешностью 6%.

Насколько может ввести в заблуждение небольшой масштаб для теплот образования, принятый А. Ф. Капустинским и приводящий к построению очень пологих прямых, скрадывающих как погрешности опыта, так и действительный ход изменения теплот образования в зависимости от логарифма порядкового номера, показывает следующий факт. В работе [5] на рис. 22 точка для фторида натрия укладывается на прямой, якобы подтверждающей правило термохимической логарифмики. В работе же [8] на рис. 12, показывающем зависимость между квадратным корнем из теплоты

образования и радиусом катиона, построенную в надлежащем масштабе, точка для фторида натрия дает значительное отклонение от прямой. Теплота образования фторида натрия, найденная А. Ф. Капустинским путем интерполирования в последнем графике, составляет 144 *ккал*, что находится в полном согласии с полученной мною величиной из выражения $E = 50{,}65\sqrt{i_1} + 29{,}75$; уравнение же термохимической логарифмики $E = -11{,}33 \lg z + 150{,}6$ дает для фторида натрия 139 *ккал*, т. е. расхождение с указанной выше величиной на 3,5%.

Значительное отклонение от термохимической логарифмики показывают в большинстве случаев галиды и других элементов, а также другие соединения, приводимые А. Ф. Капустинским якобы для подтверждения этой логарифмики. Так, для окислов элементов III группы [9] теплота образования окиси алюминия, определяемая опытным путем с точностью до 0,1%, отклоняется от логарифмики на 2,3% (уравнение прямой: $E = 18{,}32 \lg z + 44{,}42$).

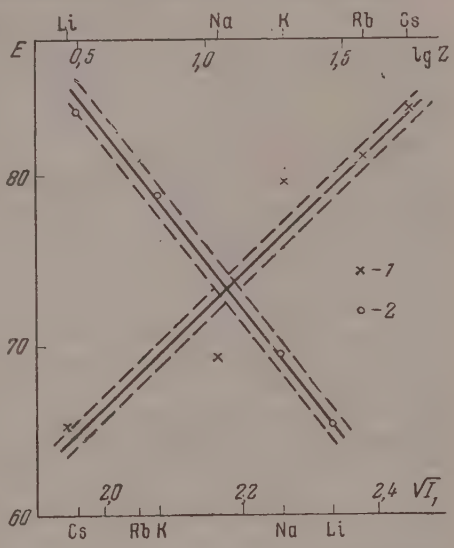
Уравнение логарифмики для оксалатов и карбонатов элементов главной подгруппы II группы, вычисленные по тем же данным, которыми пользовался А. Ф. Капустинский с сотрудниками [10, 11], имеют соответственно следующий вид:

$$E = 14{,}5 \lg z + 139{,}7$$

и

$$E = 15{,}45 \lg z + 118{,}2.$$

Отклонение от логарифмики составляет: в случае оксалатов для бериллия 9,5%, магния и кальция 2,7%; в случае карбонатов для бериллия 4,7%, магния 3,7% и кальция 2,9%.



Сопоставление изменения теплот образования йодидов щелочных металлов в зависимости от логарифма порядкового номера и квадратного корня из ионизационного потенциала. *1* — термохимическая логарифмика А. Ф. Капустинского; *2* — расчет по методу автора

Большинство примеров химических соединений, приведенных в работах А. Ф. Капустинского и его сотрудников и будто бы доказывающих правило термохимической логарифмики, в действительности показывают отклонение от логарифмики. Легче перечислить те немногие ряды веществ, которые подчиняются этому правилу; это будут: хлориды и фториды элементов третьего периода, хлориды электронных аналогов III и IV групп, окислы элементов третьего и четвертого периодов в III—VI группах,—именно, только в рядах этих соединений теплоты образования изменяются монотонно в зависимости от порядкового номера. В тех же рядах соединений, где наблюдается вторичная периодичность (а их большинство), термохимическая логарифмика не удовлетворяется, и это вполне понятно, так как логарифмирование не может превратить периодическую функцию в линейную.

Правильная сама по себе идея А. Ф. Капустинского об инверсии ионов отнюдь не вытекает из правила термохимической логарифмики, как не вытекает из нее и метод М. Х. Карапетьянца установления зависимости между свойствами в рядах соединений, являющийся более общим приемом. К представлению об инверсии ионов можно прийти также, например, на основании отклонения термохимических данных и от зависимостей, которые имеют место между теплотами образования и ионизационными потенциалами [3]; к тому же последние зависимости имеют более общий характер, чем термохимическая логарифмика, поскольку они удовлетворяются не только в случае отсутствия в рядах соединений вторичной периодичности, но часто и при наличии этой периодичности (см. рисунок).

Для теплот гидратации ионов [12] удовлетворяют термохимической логарифмике только ряды $Zn^{2+} - Cd^{2+} - Hg^{2+}$ и $Na^{+} - Mg^{2+} - Al^{3+}$ (причем прямая проводится только по трем точкам), в которых теплоты гидратации изменяются монотонно. Для рядов же $Mg^{2+} - Ca^{2+} - Sr^{2+} - Ba^{2+}$, $Li^{+} - Na^{+} - K^{+} - Rb^{+} - Cs^{+}$ и $F^{-} - Cl^{-} - Br^{-} - J^{-}$ можно говорить лишь об очень грубом приближении к прямой линии. Указывать на то, что термохимической логарифмике подчиняются ионизационные потенциалы семейства лантаноидов [13], не следует, так как ионизационные потенциалы и теплоты образования химических соединений — понятия не одинакового порядка. К тому же не может быть и речи о применимости правила термохимической логарифмики к изменению ионизационных потенциалов в группах и периодах системы элементов Д. И. Менделеева вследствие явно выраженной периодичности этого изменения.

Нельзя считать удовлетворяющими правилу термохимической логарифмики и приведенные в работе К. П. Мищенко и Е. А. Подгорной [4] новые данные по теплоте гидратации ионов щелочных металлов. Определенное по способу наименьших квадратов уравнение термохимической логарифмики имеет вид: $E = -49{,}4 \lg z + 150$. Отклонение опытных данных для калия от прямой составляет 7%. Разброс точек на графике, показывает изменение теплоты гидратации ионов в зависимости от логарифма порядкового номера, что здесь имеет место типичное ступенчатое изменение тепловых эффектов.

Ленинградский политехнический институт
им. М. И. Калинина

Поступила
19.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Капустинский, Журн. физ. химии, **30**, 1410, 1956.
2. А. Ф. Капустинский, Журн. общ. химии, **25**, 2347, 1955.
3. В. П. Шишокин, Журн. общ. химии, **24**, 745, 1954.
4. К. П. Мищенко и Е. А. Подгорная, Журн. физ. химии, **30**, 468, 1956.
5. А. Ф. Капустинский, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 568, 1948.
6. Д. Кэй и Т. Лэби, Справочник физика-экспериментатора, 1949.
7. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский и др., Термические константы неорганических веществ, 1949.
8. А. Ф. Капустинский и Ю. М. Голутвин, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 3, 1951.
9. А. Ф. Капустинский и О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 218, 1952.
10. А. Ф. Капустинский и О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 337, 1950.
11. А. Ф. Капустинский и М. С. Стаханова, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 587, 1954.
12. А. Ф. Капустинский, С. И. Дракин и Б. М. Якушевский, Журн. физ. химии, **27**, 433, 1953.
13. К. Б. Яцимирский, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 648, 1950.

ОТВЕТ НА НОВОЕ ПИСЬМО А. Ф. КАПУСТИНСКОГО [1]

М. Х. Карапетьянц

I

1. Когда А. Ф. Капустинский выступил в печати [2] с утверждением, что соотношение

$$\Delta H_{II} \approx A\Delta H_{I} + B \tag{1}$$

является следствием предложенного им ранее правила термохимической логарифмики

$$\frac{\Delta H}{w} = a \lg z + b, \tag{2}$$

это, разумеется, вызвало недоумение. В заметках автора [3], Н. И. Кобозева [4] а несколько ранее и в написанной по другому поводу статье В. В. Фомина [5]) была доказана несостоятельность этой точки зрения.

Во втором письме А. Ф. Капустинский [6] продолжал мотивировать свое неверное утверждение, допуская при этом новые ошибки. В ответ на это письмо автор [7] более обстоятельно разъяснил некоторые положения и, в частности, отметил:

а) что соотношение (1) не сводится к правилу А. Ф. Капустинского, так как в отличие от него является более общим и более точным, не будучи связано жесткой функциональной зависимостью с каким-либо физическим параметром;

б) что нельзя, — как это делал А. Ф. Капустинский, — строить «вывод» (1) из (2) на исключении $\lg z$ и подкреплять его неверными аналогиями, а также указаниями на то, что правило логарифмики применяется или упоминается многими исследователями и является полезным.

2. После этих, как казалось автору, исчерпывающих разъяснений А. Ф. Капустинский счел необходимым направить в Редакцию новое письмо. В нем он уже не делает никаких попыток защитить свои утверждения, которые были подвергнуты критике в [3], [4] и [7]. В частности, он не возражает ни на один из шести пунктов моего второго ответа ему. Такое полное игнорирование существа вопроса является, по-видимому, результатом отсутствия каких-либо аргументов в пользу ошибочных утверждений А. Ф. Капустинского и прежде всего в пользу того, что (1) следует из (2).

Очевидно, А. Ф. Капустинский перестал настаивать на том, что соотношение (1) является частным случаем его правила. В этом автор усматривает положительный результат дискуссии, которую тем самым можно считать завершенной.

II

3. Однако третье письмо А. Ф. Капустинского выходит за рамки указанного выше вопроса. Содержание этого письма сводится к опорочению развиваемых автором методов сравнительного расчета и самого автора как научного работника. Об этом свидетельствует как содержание, так и стиль его последнего письма.

А. Ф. Капустинский объявляет, что мой ответ на второе его письмо сводится к тому, что я «не понял сделанных мною ошибок»..., что я «делаю новые ошибки, способные дезориентировать читателя», что я «проявляю слабое знание вопроса, о котором берусь судить с такой уверенностью» и т. д. и т. п. Так квалифицируется содержание заметки [7], которая ничего кроме объективного разбора неправильных утверждений А. Ф. Капустинского не содержала.

4. В новом письме А. Ф. Капустинский выдвигает против меня обвинения, поводы к которым мои статьи не давали:

а) С целью доказать, что (1) не сводится к (2), я в своем предыдущем ответе А. Ф. Капустинскому, естественно, обратился к сравнению границ применимости и степени точности этих уравнений. Однако А. Ф. Капустинский почему-то это сравнение называет «попыткой подвергнуть сомнению правило термохимической логарифмики».

б) Графические иллюстрации, построенные по его же методу и для тех же соединений, для которых он сам строил такие же графики, А. Ф. Капустинский объявляет «произвольно составленными» (вероятно, потому, что мною были выбраны соединения, для которых значения ΔH достаточно надежны и для которых поэтому плохую укладку точек на прямые, соответствующие правилу логарифмики, нельзя объяснить неточностью экспериментальных данных).

в) А. Ф. Капустинский приписывает мне претензии на то, что методы сравнительного расчета применимы «где угодно и как угодно», хотя я указывал только на широкую их применимость.

г) А. Ф. Капустинский пишет, что «линейные сопоставления хорошо известны в литературе», как будто я утверждал нечто противоположное. Он тут же указывает

на примерное число известных ему статей («не менее восьми»), посвященных таким сопоставлениям, очевидно, полагая, что этим он зачеркивает работы автора. Но наличие подобных статей оборачивается против А. Ф. Капустинского, так как свидетельствует лишь о достаточной общности методов сравнительного расчета. А это меня может только радовать, тем более что в действительности таких работ раз в десять больше числа, указанного А. Ф. Капустинским.

5. Что же представляет собой та единственная часть нового письма А. Ф. Капустинского, в которой он обращается к конкретному материалу?

Если в своих прежних письмах в Редакцию А. Ф. Капустинский не подвергал сомнению бо́льшую точность уравнения (1) по сравнению с правилом логарифмики,— но ошибочно объяснял этот факт тем, что в (1) сопоставляется больше данных, — то теперь он, сам себе противореча, объявляет способы сравнительного расчета, развиваемые автором, вообще не выдерживающими критики.

Но если допустить, вслед за А. Ф. Капустинским, что уравнение (1) является неудовлетворительным, то логически неизбежно придти к одному из двух выводов: а) или А. Ф. Капустинский полностью отказывается от того, что уравнение (1) вытекает из его правила (2); в) или же, если он сохраняет свою прежнюю точку зрения, то тогда и правило логарифмики, следствием которого, по А. Ф. Капустинскому, является уравнение (1), также должно считаться неудовлетворительным. Будучи далеким от мысли опорочить правило логарифмики, я должен принять первый вывод и считать, что тем самым А. Ф. Капустинский полностью отказался от защищаемого им в двух первых письмах положения,—что (1) является следствием (2),—положения, которое и является предметом столь затянувшейся дискуссии.

Однако еще более поразительно то своеобразное доказательство, к которому прибегает А. Ф. Капустинский. Читателю сообщается, что ненадежность уравнения (1) будет доказана «на примере соединений, выбранных самим М. Х. Карапетьянцем» в [7]. После этого А. Ф. Капустинский, стараясь, по его словам, исправить мою рассеянность, строит графики, на которых сопоставляет теплоты образования окислов с теплотами образования хлоридов и карбонатов элементов подгруппы бериллия.

Но как же можно осуществлять сравнения ΔH_{MeO} с ΔH_{MeCl_2} и ΔH_{MeO} с ΔH_{MeCO_3} со ссылкой на мою заметку? Ведь в ней подчеркивалось, «что для окислов переход к прямой», соответствующей уравнению (1), «потребует функциональной шкалы, отличной от представленной на рисунке» (на котором сопоставлены значения теплот образования хлоридов с теплотами образования бромидов). «Иначе и не могло быть, — было сказано дальше, — так как если бромиды родственны хлоридам, то этого нельзя сказать, например, об окислах». Что это, как не прямое указание на то, что сопоставление теплот образования окислов и хлоридов не может привести к линейной зависимости? Что же касается возможности сравнения ΔH_{MeO} с ΔH_{MeCO_3}, то об этом у меня вообще не было сказано ни слова*.

Решающая же роль в сравнительных методах расчета свойств степени подобия сопоставляемых веществ очевидна и подчеркивалась мною неоднократно. В качестве примера укажу хотя бы на следующее извлечение из ранее опубликованной статьи [8], тем более что она имеет непосредственное отношение к существу вопроса: «При сопоставлении значений ΔH в двух рядах соединений необходимо учитывать степень подобия веществ. Это наглядно видно из рисунка, на котором показана зависимость ΔH от z для нескольких групп веществ. Для того чтобы каждая из этих ломаных линий превратилась в прямую, необходимы различные $\varphi(z)$. Однако, например, для фосфатов и арсенатов $\varphi(z)$ будет практически одинаковой, как она была одинаковой для $MeCl_2$ и $MeBr_2$. Естественно, что сопоставление ΔH_{MeO} с ΔH_{MeCl_2}, с $\Delta H_{Me(NO_3)_2}$ или с ΔH_{MeCO_3} не может дать удовлетворительных результатов. С другой стороны, хотя, например, окислы целесообразно сопоставлять с гидроокисями, но... применение уравнения (1) в этом случае даст недостаточно удовлетворительные результаты; это обусловлено главным образом тем, что изменение ΔH от соединения к соединению в пределах каждого ряда для некоторых веществ соизмеримо с погрешностью в значениях ΔH, обусловленной неточностью калориметрических данных и неодинаковыми свойствами веществ».

Нельзя сомневаться в том, что А. Ф. Капустинскому, являющемуся крупным специалистом в области энергетики неорганических веществ, все эти факты хорошо известны. Поэтому невольно напрашивается вывод, что выбор сопоставляемых им групп с неправильной ссылкой на меня, т. е. прямое искажение действительности (так как я или не делал таких сопоставлений, или указывал на их невозможность), принят А. Ф. Капустинским с единственной целью — дискредитировать работу автора.

На этом фоне по меньшей мере странно выглядит указание А. Ф. Капустинского, что «в условиях полемики особенно необходимо применять всякое обсуждаемое научное положение не в каком либо расширительном или произвольном толковании».

---

* И это вполне естественно, так как я счел невероятным, что кто-нибудь найдет целесообразным производить такое сопоставление с целью получить уравнение (1), поскольку ход ΔH в указанных рядах не сходен (кроме того, для многих из этих веществ различия в теплотах образования лежат в пределах вероятной погрешности их значений).

6. Рассматриваемые А. Ф. Капустинским примеры свидетельствуют и о том, что он е дал себе труда разобраться в существе методов сравнительного расчета, развиваемых втором. Только этим можно объяснить и то, что он называет их «чистейшим формалитическим приемом, иногда применимым, иногда и нет», и полагает, что приведенные м примеры (см. п. 5) «прольют свет на эти методы». Невнимание А. Ф. Капустинского физической основе методов сравнительного расчета было ясно уже из первого его исьма. Иначе нельзя объяснить его стремление придать физический смысл соотношению (1) при помощи правила логарифмики*. Об этом, наконец, свидетельствует и то, то «выпадение физики» из методов сравнительного расчета, о котором писал Н. И. Козов [4], А. Ф. Капустинский истолковал совершенно неверно. Ведь физический араметр x, выпадающий при выводе соотношения (1) из зависимостей вида $\Delta H = f(x)$**, —которые в отличие от правила логарифмики действительно можно положить основу (1), — сохраняется в неявной форме и в соотношении (1): дело в том, что асположение точек на ΔH_{II}—ΔH_{I}-прямой как раз и определяется характером ависимости ΔH от x (на это я тоже указывал А. Ф. Капустинскому в [7], но и это он месте с прочим полностью игнорировал).

7. Наконец, об упреке А. Ф. Капустинского в том, что я ничего не знаю о двух о новых статьях. К сожалению, ни одна из указанных им статей не имеет никакого гношения к предмету дискуссии, да и появились они в печати позже опубликования оего второго письма.

Так как каждая из сторон высказала свою точку зрения, то продолжение переиски следует считать нецелесообразным, тем более что по основному вопросу дискусии, поднятой А. Ф. Капустинским,— сводится или не сводится уравнение (1) к правилу огарифмики, — он в своем последнем письме не настаивает на ранее занимаемой м позиции.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступила 31.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

А. Ф. Капустинский, Журн. физ. химии. **30**, 1410, 1956.
А. Ф. Капустинский, Журн. физ. химии, **29**, 1125, 1955.
М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, **29**, 1327, 1955.
Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, **30**, 464, 1956.
В. В. Фомин, Журн. физ. химии, **28**, 1896, 1954.
А. Ф. Капустинский, Журн. физ. химии, **29**, 1720, 1955.
М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, **29**, 2090, 1955.
М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, **30**, 593, 1956.

ОТ РЕДАКЦИИ

На страницах Журнала на протяжении последних полутора лет шла дискуссия ежду А. Ф. Капустинским и М. Х. Карапетьянцом по вопросу о связи между линейим соотношением

$$G_{II} \approx AG_{I} + B \ldots \qquad (1)$$

правилом термохимической логарифмики А. Ф. Капустинского. Точки зрения сторон юдились к следующему:

А. Ф. Капустинский полагает, что соотношение (1), рекомендуемое М. Х. Карапетьянцем для расчета различных свойств G в двух рядах родственных веществ, для плот образования и энергий кристаллической решетки является следствием ранее едложенного А. Ф. Капустинским правила термохимической логарифмики.

М. Х. Карапетьянц в своих ответах приводит доказательства несводимости (1) правилу А. Ф. Капустинского, указывая, в частности на то, что (1) является более щим и точным, чем правило термохимической логарифмики, а вывод (1) из правила огарифмики, предложенный А. Ф. Капустинским, не является доказательным, поскольку он основан на выпадении аргумента.

Н. И. Кобозев, принявший участие в обсуждении вопроса, обратил внимание на , что дискуссия, начатая А. Ф. Капустинским, не связана непосредственно с существом методов сравнительного расчета, развиваемых М. Х. Карапетьянцем.

Поскольку обе стороны достаточно полно изложили свою точку зрения, хотя и не ришли к окончательному соглашению, редакция находит нецелесообразным продолать дискуссию о несводимости (1) к правилу Капустинского и заканчивает ее публицией в настоящем номере письма М. Х. Карапетьянца.

Редакция Журнала физической химии считает, что точка зрения М. Х. Карапетьца на изложенный вопрос достаточно им обоснована, но вместе с тем в его дискусионных статьях роль и значение правила термохимической логарифмики А. Ф. Капустинского должны были найти более полное отражение.

---

* Что, кстати сказать, вопреки содержанию писем, т. е. неожиданно для читатей, А. Ф. Капустинский объявляет целью всех трех своих писем в Редакцию.

** Это выпадение и позволило, заметим попутно, А. Ф. Капустинскому «вывести» равнение (1) из своего правила.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ТЕРМОДИНАМИКА МАГНЕТИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ

В. К. Семенченко

Трудности, возникшие при разработке теории ферромагнетиков, сверхпроводников и сегнетоэлектриков, повысили интерес к термодинамике этих явлений, применение которой не требует знания механизма явлений. В связи с этим вопрос о формулировке основных положений термодинамики магнетиков и диэлектриков приобретает важное значение. Вопрос этот не является простым, и по поводу его решения до сих пор имеются разногласия [1—3]. Большинство авторов пользуются схемой, предложенной для диэлектриков Дебаем. Мы хотим показать, что применение этой схемы в некоторых случаях приводит к противоречию с опытом. Здесь мы рассмотрим только термодинамику магнетиков, поскольку соответствующие формулы для диэлектриков могут быть получены простой заменою магнитных координат, напряженности поля **H** и индукции **B**, электрическими. Четыре основных термодинамических потенциала для однокомпонентных магнетиков будут иметь следующий вид, если мы будем пользоваться как координатами **H** и **B**:

$$U = TS - PV + \frac{1}{4\pi}\mathbf{HB};\quad F = U - TS;$$

$$\eta = U + PV - \frac{1}{4\pi}\mathbf{HB};\quad Z = U - TS + PV - \frac{1}{4\pi}\mathbf{HB};$$

$$dU = T\,dS - P\,dV + \frac{1}{4\pi}\mathbf{H}\,d\mathbf{B};\quad dF = -S\,dT - P\,dV + \frac{1}{4\pi}\mathbf{H}\,d\mathbf{B};$$

$$d\eta = T\,dS + V\,dP - \frac{1}{4\pi}\mathbf{B}\,d\mathbf{H};\quad dZ = -S\,dT + V\,dP - \frac{1}{4\pi}\mathbf{B}\,d\mathbf{H}.$$

Однако Дебай и вместе с ним большинство других авторов пользуются вместо индукции магнитной поляризацией или намагниченностью **M** и пишут выражения для термодинамических потенциалов таким образом:

$$U = TS - PV + \mathbf{HM};\quad F = U - TS;$$

$$\eta = U + PV - \mathbf{HM};\quad Z = U - TS + PV - \mathbf{HM};$$

$$dU = T\,dS - P\,dV + \mathbf{H}\,d\mathbf{M};\quad dF = -S\,dT - P\,dV + \mathbf{H}\,d\mathbf{M};$$

$$d\eta = T\,dS + V\,dP - \mathbf{M}\,d\mathbf{H};\quad dZ = -S\,dT + V\,dP - \mathbf{M}\,d\mathbf{H}.$$

Найдем значение первых и вторых производных термодинамических потенциалов по магнитным координатам:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \mathbf{M}}\right)_{s,\,v} = \mathbf{H};\quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{M}^2}\right)_{s,\,v} = \left(\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{M}}\right)_{s,\,v} = \frac{1}{\chi};\quad \left(\frac{\partial U}{\partial \mathbf{B}}\right)_{s,\,v} = \mathbf{H};\quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{B}^2}\right)_{s,\,v} = \frac{1}{\mu};$$

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial \mathbf{H}}\right)_{s,\,p} = \mathbf{M};\quad \left(\frac{\partial^2 \eta}{\partial \mathbf{H}^2}\right)_{s,\,v} = \chi;\quad \left(\frac{\partial \eta}{\partial \mathbf{H}}\right)_{s,\,p} = \mathbf{B};\quad \left(\frac{\partial^2 \eta}{\partial \mathbf{H}^2}\right) = \left(\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial \mathbf{H}}\right)_{s,\,p} = \mu.$$

На первый взгляд, кажется вполне естественным, что мы при пользовании различными координатами получаем различные значения производных. Однако термодинамические потенциалы являются функциями состояния, и поэтому их производные в одной и той же величине должны иметь одинаковые значения. За сомнительность результатов, получаемых при пользовании вместо индукции **B** поляризацией **M**, говорит еще одно весьма важное обстоятельство — условия устойчивости системы по Гиббсу имеют следующий вид:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_i^2}\right)_{s,\,v} = \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i}\right)_{s,\,v} > 0,$$

где x_i — координаты, а X_i — силы.

Подставляя в них как координаты **B** и как силы **H**, мы получим

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{B}^2}\right)_{s,\,v} = \frac{1}{\mu} > 0\,, \tag{7}$$

де μ — проницаемость.

Этот результат вполне согласуется с опытом. Если мы поставим в качестве оординаты **M**, мы получим

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{M}^2}\right)_{s,\,v} = \frac{1}{\chi} > 0\,, \tag{8}$$

де χ — восприимчивость.

Этот результат противоречит опыту, показывающему, что диамагнетики являются ермодинамически устойчивыми, хотя для них $\chi < 0$. Это обстоятельство заставляет омневаться в правильности пользования величиной **M** вместо **B**. Причина возникаюих недоразумений лежит в том, что **B** представляет собой явную функцию напряженности внешнего поля и поляризации **M**:

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\,\mathbf{M}. \tag{9}$$

олько в тех случаях, когда поле постоянно, изменение индукции **B** пропорционально зменению поляризации, и поэтому пользование **M** вместо **B** приводит к правильным езультатам. Когда поле меняется, то, независимо от вызывающих это явление ричин, соотношения усложняются:

$$d\mathbf{B} = d\mathbf{H} + 4\pi\, d\mathbf{M}. \tag{10}$$

При нахождении вторых производных по **M** поле всегда считается переменным; ледовательно, замена **B** на **M** должна привести к неверным результатам. В остальных учаях оба метода приводят к одним и тем же выводам. Рассмотрим два примера:

1) Магнитострикция:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \mathbf{H}}\right)_{T,\,p} = -\frac{1}{4\pi}\left(\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial p}\right)_{T,\,H} = -\frac{1}{4\pi}\left[\left(\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial p}\right)_{T,\,H} + 4\pi\left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial p}\right)_{T,\,H}\right] = -\left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial p}\right)_{T,\,H}, \tag{11}$$

2) Магнитокалорический эффект:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathbf{H}}\right)_{s,\,p} = -\frac{1}{4\pi}\left(\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial S}\right)_{p,\,\mathbf{H}} = -\frac{1}{4\pi}\,\frac{\left(\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial T}\right)_{p,\mathbf{H}}}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,\,\mathbf{H}}} = -\frac{T}{C_{p,\,H}}\left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial T}\right)_{p,\,\mathbf{H}}. \tag{12}$$

Необходимо подчеркнуть, что значения вторых производных термодинамического отенциала определяют свойства вещества в критической точке и на линии ложных ритических точек, и поэтому неправильные значения этих производных могут приести к ложным выводам относительно точек Кюри или других точек, соответствуюих критическим переходам в магнетиках или диэлектриках. Заметим еще, что выраения магнитной или электрической энергии относятся к единице объема, в то время ак значения Z и η должны относиться к единице массы или определенному колиеству атомов. Подобные выражения для энергии поля как будто еще не найдены, что водит дополнительную трудность в термодинамику магнетиков и диэлектриков.

Академия наук СССР
Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова

Поступила
23.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

. Gugenheim, Proc. Roy. Soc. A, 155, 49, 1936.
. E. Stoner, Phil. Mag., 123, 833 (1937).
. A. Fokker, Physika, 6, 791, 1939.
. П. С. Эпштейн, Курс термодинамики, Гостехиздат, Москва, 1948.
. С. В. Вонсовский и Я. С. Щур, Ферромагнетизм, Гостехиздат, Москва, 1948.
. А. Г. Самойлович, Термодинамика и статистическая физика, Гостехиздат, Москва, 1953.
. P. Debye, Hdb. d. Radiologie, Bd. 6, 742, Akademisches Verlags, Leipzig, 1924.
. П. Дебай, Полярные молекулы, ГНТИ, Москва, 1931.
. П. Дебай и Г. Зак, Теория электрических свойств молекул, ОНТИ, Москва, 1936.

ОБ ИЗМЕРЕНИИ ПЛОТНОСТИ И МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ПАРОВ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

Э. А. Баламутова

Для измерения плотности молекулярного веса паров в широком интервале температур (вплоть до 500° С) и при давлениях от 50 *мм* рт. ст. до 1,5 *атм* нами сконструирована установка, основанная на принципе гидростатического взвешивания с применением кварцевых пружинных весов. Одновременно с определением плотности паров установка позволяет изучать зависимость давления насыщенных паров от температуры.

Схема установки представлена на рис. 1. Поскольку исследования проводились в пределах давлений (не более $\sim 1{,}5$ *атм*), то оказалось возможным выполнить установку из молибденового стекла. Основную часть установки составляют кварцевые весы, расположенные в стеклянном баллоне длиной 400 *мм* и диаметром 65 *мм*, который находится в термостате. Баллон с весами удерживается кварцевой подпоркой; это предотвращает смещение его в связи с расширением алюминиевого корпуса термостата при нагреве.

В другом термостате находится кипятильник длиной 70 *мм* и диаметром 50—55 *мм*. Продолжение кипятильника составляет U-образный ртутный манометр для измерения давления насыщенных паров. Баллон и кипятильник соединяются трубкой *3*, снабженной нагревателем.

Кварцевые весы состоят из кварцевой спирали и кварцевого шара, подвешенного к нижнему концу спирали рис. 1. Низкий коэффициент объемного расширения кварца позволяет не учитывать поправок, связанных с изменением объема шара при нагреве. При помощи верхнего крючка спираль прикрепляется к кварцевой рамке, которая подвешивается в верхней части баллона.

Для создания весов высокой чувствительности не всегда целесообразно прибегать к высокочувствительным спиралям, так как с ростом чувствительности спирали снижается допустимая на нее нагрузка, что приводит к уменьшению размеров шаров и, следовательно, их объемов. Это снижение объемов может быть больше, чем выигрыш из-за повышения чувствительности спиралей, и приводит, в конечном счете, к падению общей чувствительности весов.

В результате рассмотрения целого ряда сочетаний системы «спираль — шар» был найден некоторый оптимум в подборе их размеров и построена соответствующая номограмма.

Наиболее удобными в работе оказались кварцевые спирали, изготовленные из нитей толщиной 0,2÷0,3 *мм*, диаметром витка 1,8—2 *см* и числом витков 33—40. Чувствительность спирали $a = 4$—7 *мм/мг* оказалась достаточной. Таким спиралям соответствовали шары с объемами $V = 35$—50 *см*^{3} и весом $P = 0{,}5$—$0{,}9$ *г*.

Чувствительность наших весов была равна $\sim 0.1 \cdot 10^{-3}$ *г/см*^{3}*мм*. Если учесть, что наблюдение за перемещением спирали производилось при помощи катетометра (через специально сделанные для этой цели окна термостата) с точностью отсчета 0,01 *мм*, то чувствительность весов составляла 10^{-6} единиц плотности на одно деление окулярного микрометра.

Вследствие роста модуля сдвига плавленого кварца с повышением температуры, чувствительность кварцевых весов изменяется. Для внесения соответствующих поправок кварцевые весы градуируются по температуре в вакууме.

Зная чувствительность весов и измеряя укорочение спирали (в связи с изменением веса шара), можно определить плотность пара или газа.

Наблюдения производились за нижним и верхним концами спирали. За нижнюю точку наблюдения было выбрано место соединения спирали с шаром. Для наблюдения за изменением верхней точки подвеса служил репер (кварцевая нить диаметром 0,5 *мм*), подвешенный строго по оси спирали с тем, чтобы оба наблюдения можно было производить, не меняя фокусного расстояния катетометра.

Нагрев системы осуществляется при помощи двух термостатов с габаритными размерами: диаметр 210 и высота 330 и 210 и 570 соответственно. Для изготовления термостатов были использованы алюминиевые трубы с внутренним диаметром 80 *мм*, толщиной стенок 3 *см* и длиной 250 и 500 *мм*. Нагреватели из константановой проволоки 5, опоясывающие каждую из труб, являются основными печами термостатов. Помимо них с торцов каждой трубы термостата дополнительно имеется по охранной печи 6,7 (см. рисунок). Алюминиевые стенки термостатов толщиной 3 *см* позволяют по-

учать довольно равномерное температурное поле внутри термостата. Благодаря хо-
ошей теплопроводности алюминия и надежной изоляции (слой стеклянной ваты тол-
щиной 3 *см*) отсутствует большая разница между температурой стенок и внутренними
полостями термостатов.

Для контроля температурного поля и измерения температуры в термостатах
монтированы 10 хромель-алюмелевых термопар (см. схему). Из них шесть на-
ружных термопар 8_1 —8_6 помещаются в полости, просверленные (диаметр 5 *мм*) в бло-
ах термостатов, а четыре дифференциальные *9—10*, *11—12* (по две на каждый термо-
тат) служат для измерения искомых температур, т. е. температуры кипения жидкости
и температуры пара t_3. Последние термопары прикрепляются к кипятильнику и бал-
ону с весами. Ввиду достаточной равномерности температурного поля внутри термо-
атов указанное размещение термопар позволяет получить вполне надежные данные

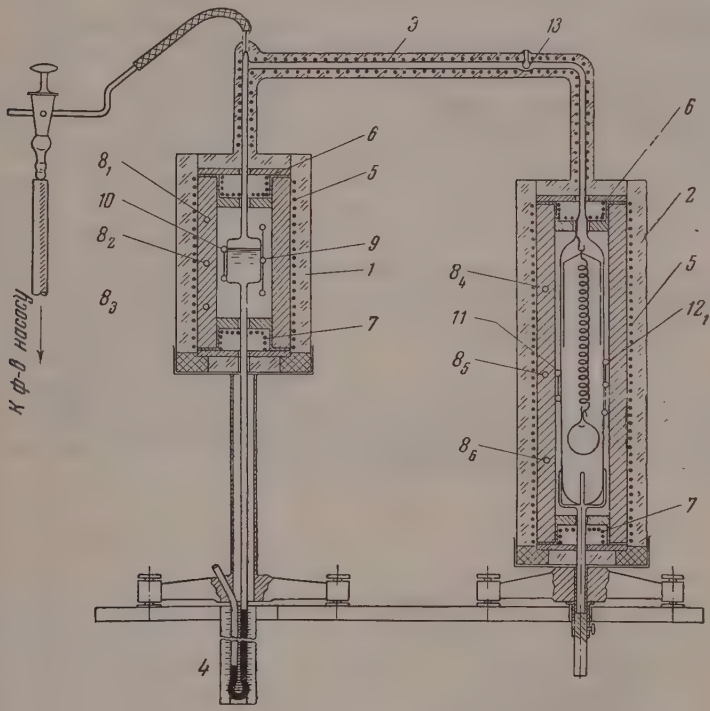


Рис. 1 Схема установки: *1, 2* — термостаты; *3* — соединительная труба; *4*— манометр; *5*—основные печи термостатов; *6—7*—торцевые, охранные печи; 8_1—8_6 — наружные термопары; *9—10*, *11—12* — внутренние дифференциальные термопары; *13* — термопара соединительной трубы

температурам, в чем можно убедиться на примере исследования плотности и упру-
ти паров эталонных веществ (нормального гептана и водяного пара). В соединитель-
ом трубопроводе на входе во второй термостат (на расстоянии 9—10 *см* от следующего
ена) также имеется хромель-алюмелевая термопара *13* для контроля темпера-
ы поступающего пара t_3.

Регулируя ток в обмотках печей термостатов и соединительного трубопровода,
но подобрать нужное соотношение $t_2 > t_3 > t_1$, при котором во всех частях при-
а устанавливается тепловое равновесие. Это позволяет избежать полимолеку-
ной адсорбции на стенках колбы и на весах. Степень перегрева зависит от рода
едуемого вещества и термической стойкости его.

Регулировка тока в обмотках печей производилась при помощи лабораторных
трансформаторов ЛАТР-1.

При измерениях э.д.с. термопар использовался потенциометр ППТВ-1 с зеркаль-
гальванометром М-21.

Проведение опытов. Для оценки правильности выбранной методики и вы-
ения точности измерений были проведены опыты с веществами, плотность которых
ошо известна и изменялась более чем в пять раз: воздух, водяной пар, пары *н*-гептана.

Опыты с воздухом дают полное представление о надежности, точности и чувствительности метода; ими начинались и заканчивались все эксперименты. Эвакуируя систему, затем впуская порциями воздух (соответствующими 50 *мм* рт. ст.) до полного заполнения ее и наблюдая укорочение спирали при изменении давления на 1 *атм*, можно было измерить и уточнить: полную нагрузку, приходящуюся на спираль; объем измерительной системы спираль — шар; чувствительность кварцевых весов и т. д. Результаты наших опытов с воздухом помещены в табл. 1

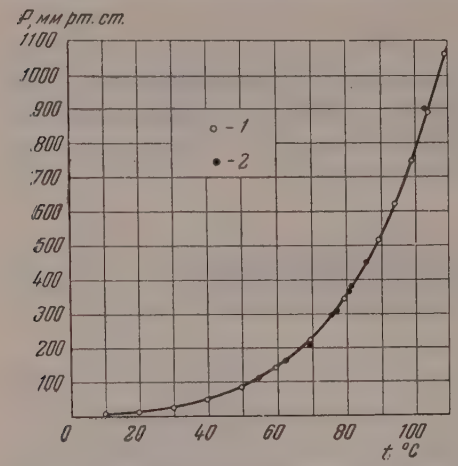


Рис. 2. Температурная зависимость давления насыщенных паров для водяного пара: *1* — данные таблиц Вукаловича М. П.; *2* — наши опытные данные

Условия опыта: $t=16{,}6°C$; $P=742$ *мм* рт. ст., рассчитанная плотность $\gamma_p=\gamma_0\frac{T_0P}{P_0T}=1{,}603\cdot10^{-6}P$, чувствительность спирали $a=4{,}57\cdot10^{-3}$ *г/мм*; вес шара в воздухе $G=0{,}6162$ *г*. Чувствительность весов $K=\frac{\gamma}{\Delta l}=0{,}1442\cdot10^{-3}$ *г/см³ мм*; объем спираль—шар $V=31{,}69$ *см³*. Вес воздуха, вытесненного шаром при $P=742$ *мм* рт. ст., $\Delta G=a\Delta l=37{,}7$ *мг*. Вес шара в пустоте $G_0=G+\Delta G=0{,}6539$ *г*. Опытное значение плотности $\gamma_{оп}=K\Delta l$. Исследованный *н*-гептан обладал следующими свойствами: т. кип $=98{,}4°$, т. пл. $=-90{,}6°$ C, $n_D^{20}=1{,}3878$, $d_4^{20}=0{,}6838$ *г/см³*. Исследования проводились в температурном интервале 87,8 — 157,5° C при давлениях от 124 до 711 *мм* рт. ст. Результаты опытов с парами гептана представлены в табл. 2

Точность измерений плотности воздуха оказалась равной 0,05% плотности паров *н*-гептана — 0,1%, а его молекулярного веса — 0,5%.

Таблица 1

Опыты с воздухом

Δl, *мм*	P, *мм* рт. ст.	$\gamma_p\cdot10^3$, *г/см³*	$\gamma_{оп}\cdot10^3$, *г/см³*	$\frac{\gamma_p-\gamma_{оп}}{\gamma_{оп}}\cdot100\%$
1,00	90	0,1443	0,1442	+0,06
2,00	180	0,2885	0,2884	+0,03
3,50	315	0,5049	0,5049	0,00
5,00	450	0,7213	0,7210	+0,04
6,50	584,5	0,9370	0,9373	—0,03
7,50	674,5	1,0812	1,0815	—0,02
8,25	742	1,1894	1,1896	—0,01

Таблица 2

Плотность паров и молекулярный вес *н*-гептана

$t°_2$ C	P, *мм* рт. ст.	$\gamma\cdot10^3$, *г/см³*	Мол. вес M	$\frac{\Delta M}{M}\cdot100\%$	Перегрев $\Delta t=t_2-t_1$
87,8	124,0	0,552	100,1	—0,10	43,9
145,5	643,0	2,490	100,4	+0,20	56,5
149,5	673,5	2,590	100,5	+0,30	54,7
155,9	712,5	2,664	100,1	—0,10	60,0
157,5	705,0	2,645	100,1	—0,10	62,0

Разработанная нами методика была применена для изучения плотности паров и молекулярного веса многоатомных жидкостей: силикона (d_4^{20} =0,864 *см*³, т. кип. 242° С M = 258), фтористоуглеродистой жидкости (d_4^{20} =2,000 *г/см*³, т. кип. 236,7, M 764), а также бензина Б-70 и его фракции (d_4^{20} = 0,750 *г/см*³) и керосина Т-1 (d_4^{20} = 0,824 *г/см*³).

Были также исследованы давления насыщенных паров для всех перечисленных жидкостей. Сравнение наших данных с данными термодинамических таблиц М. П. Вукаловича [1] (рис. 2) приводит к заключению о достаточной точности наших измерений.

В заключение считаю своим долгом выразить благодарность проф. кафедры физики МАИ М. Ф. Широкову и Н. Б. Варгафтику за научное руководство, а также В. В. Серпинскому за проявленное внимание к настоящей работе и ряд ценных советов.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
8.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. П. Вукалович. Термодинамические свойства воды и водяного пара, Машгиз, 1951.

К ЯВЛЕНИЯМ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ОБРАЩЕНИЯ. ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ОБРАБОТОК ФОТОСЛОЯ НА ОБРАЗОВАНИЕ ИЗОБРАЖЕНИЯ ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ДЕЙСТВИИ АКТИНИЧНОГО И РАССАСЫВАЮЩЕГО СВЕТА

Е. А. Галашин и В. М. Татевский

Недавно были описаны некоторые особенности образования фотографического изображения, наблюдавшиеся при одновременном действии на фотослой коротковолновых «актиничных» и длинноволновых «рассасывающих» лучей [1]. Было обнаружено возникновение «равновесия» при условии предварительной засветки фотослоя актиничным светом и установлена также возможность непрерывного перехода от поляризации к явлению Гершеля.

Известно, что избыток бромидов в слое благоприятствует усилению соляризации и явления Гершеля [2, 3]. Отмывка растворимых бромидов приводит к устранению или сильному ослаблению обращения. Еще более резко выражено аналогичное действие у различных окислителей и, особенно, десенсибилизирующих красителей [4, 5]. Акцепторы брома (нитрит натрия и др.), устраняя соляризацию, лишь ослабляют явление Гершеля [6].

И. И. Нарбут [5] предположил, что усиление явления Гершеля при обработках фотослоя бромидами и десенсибилизаторами связано с понижением светочувствительности эмульсии.

Действительно, Ю. Н. Гороховский и С. А. Шестаков [7] в случае обработки бромидами установили факт равномерного понижения спектральной чувствительности, и, одновременно, резкое возрастание активности явления Гершеля при смещении максимума активности в сторону коротких волн.

В настоящей работе изучалось влияние обработок фотослоя до экспозиции бромидами, десенсибилизаторами, окислителями и восстановителями при последующем одновременном действии длинно- и коротковолнового излучения. Методика работы описана в предшествующей статье [1].

При этом обнаружено сильное влияние бромидов на возникновение изображения при одновременном действии актиничного и рассасывающего излучения. На рис. 1 представлены кривые почернения диапозитивных пластинок, полученных при одновременном действии смеси крайних фиолетовых и ближних инфракрасных лучей. Пластинки подвергались предварительной обработке в растворах бромистого калия с концентрациями 0,0; 0,1; 1,0; 5,0% в течение 15 мин. Из полученных данных следует, что падение содержания избытка бромидов в слое приводит к непрерывному увеличению максимальной плотности и сдвигу обращения в сторону больших экспозиций. После полного удаления растворимых бромидов путем промывки слоя в дестиллированной воде наблюдалось непрерывное увеличение проявленной плотности без всякой склонности к обращению.

При больших концентрациях бромида наблюдалась отчетливая соляризация при действии только коротковолновых лучей.

Аналогичная картина имела место при обработках фотослоя типичными десенсибилизаторами (пинакриптол зеленый, феносафранин) и некоторыми окислителями (хинон). Действие десенсибилизаторов и окислителей выражено значительно сильнее.

На рис. 2 показаны кривые почернения, полученные при обработке фотослоя в растворах пинакриптола зеленого различных концентраций с постоянным процентным содержанием бромистого калия. Как и в случае бромидов, повышение концентрации десенсибилизатора приводило к падению максимальной плотности и смещению в сторону малых экспозиций. При концентрации пинакриптола 1 : 100 000 образования проявленного изображения уже не наблюдалось.

Опыты с раздельным действием актиничных и рассасывающих лучей показали, что падение максимальной плотности с ростом концентрации бромидов десенсибилизаторов связано в основном с торможением процесса образования скрытого изображения. Следует отметить, что наряду с торможением образования изображения при действии крайних фиолетовых лучей наблюдалась резко выраженная соляризация (рис. 3).

При обработках слоя восстановителями наблюдалась обратная картина: рост максимальной плотности и сдвиг максимума вправо. При больших избытках восстано-

вителей происходило полное устранение обращения как в больших, так и в очень малых плотностях. На рис. 4 представлены кривые, полученные действием инфракрасных лучей при ничтожной примеси фиолетовых. Обращение наступало при плотности 0,06 над вуалью (кривая *1*). Обработка слоя до экспозиции в 0,5%-ном растворе нитрита калия привела к полному устранению обращения (кривая *2*).

Полученные данные свидетельствуют о том, что любой способ торможения процесса образования скрытого изображения благоприятствует падению максимальной

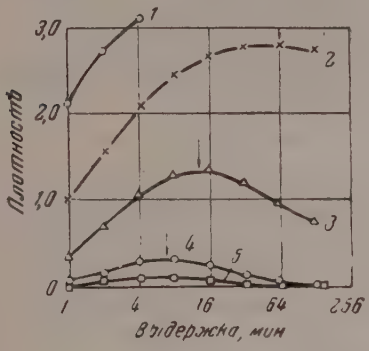


Рис. 1

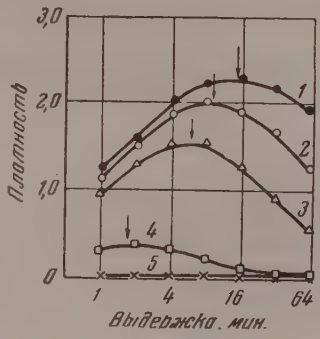


Рис. 2

Рис. 1. К влиянию избытка бромидов на обращение. Кривые *1—5* отвечают обработкам в ваннах соответственно с 0,00; 0,01; 0,10; 1,00 и 5,00% содержанием KBr

Рис. 2. Действие пинакриптола зеленого. Кривая *1* — без обработки, кривые *2—5* — обработка в растворах пинакриптола зеленого, соответственно $1/10^7$; $1/10^6$; $3/10^6$; $1/10^5$

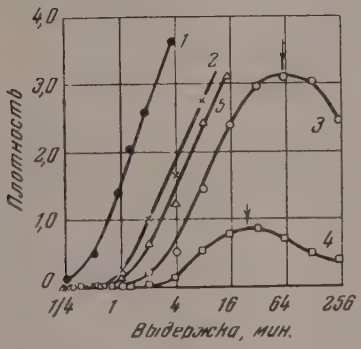


Рис. 3

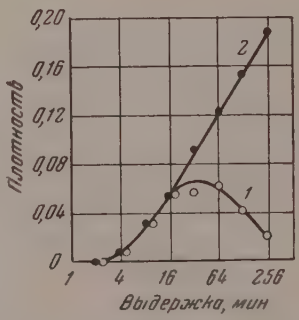


Рис. 4

Рис. 3. К влиянию бромидов на обращение при действии коротковолнового света. Кривые *1—4* отвечают обработкам в ваннах соответственно с 0,00;0,10;1,00 и 5,00 содержанием бромидов. Кривая *5* — без обработки

Рис. 4. Влияние нитрита на обращение в малых плотностях. Кривая *1* — без обработки; кривая *2* — обработка в 0,5% растворе нитрита

плотности и усилению обращения, что достигается введением в слой избытка бромидов, окислителей, десенсибилизаторов или увеличением при экспозиции доли неактинического излучения. При этом обращение можно наблюдать при любой сколь угодно малой плотности.

Полученные результаты хорошо согласуются с представлениями коагуляционной теории соляризации [1]. Действительно, при любом способе торможения процесса возникновения активных серебряных зародышей создаются благоприятные условия для протекания процесса перераспределения серебра, что приводит к укрупнению отдельных зародышей, к рассасыванию мелких активных центров и в результате —

к потере их каталитической активности. Присутствие в эмульсионном слое восстановителей («акцепторов брома») приводит к ускорению процесса возникновения мелких активных серебряных центров, что, естественно, затрудняет процесс перераспределения серебра и дезактивации зародышей. Таким образом возможно, очевидно, устранить затруднения, связанные с объяснением действия акцепторов брома с точки зрения коагуляционной теории.

Предположение о коагуляционном механизме обращения в свете полученных данных, подтверждающих наличие тесной связи явлений Гершеля и соляризации, приводит одновременно к выводу, что процесс рассасывания скрытого изображения красными и инфракрасными лучами полностью или хотя бы частично может быть вызван потерей каталитической активности центров вследствие их укрупнения.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 27.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Галашин, В. М. Татевский, ДАН, **109**, 347, 1956.
2. Lüppo Cramer, Eder's Handbuch d. Phot., **2**, №1, 591, 1927.
3. H. Arens, Veröffentl. Agfa, **2**, 18, 1931.
4. H. Arens, Zs. phys. Chem., **114**, 379, 1925.
5. И. И. Нарбут, Zs. wiss. Phot., **28**, 191, 1930; **31**, 146, 1932.
6. W. Leszynski, Zs. wiss. Phot., **24**, 275, 1926.
7. Ю. Н. Гороховский и С. А. Шестаков, Журн. физ. химии, **11**, 356, 1938.

ИЗ ИСТОРИИ НАУКИ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ АТОМНЫХ ВЕСОВ РУССКИМИ ХИМИКАМИ В XIX в. (до 1869 г.)

Н. А. Фигуровский и В. И. Куринной

В связи с проблемой определения атомных весов элементов в первой половине и середине 19 века возникали две задачи: определение численных значений «эквивалентов» элементов и на основе их вывод атомных весов.

Первая задача сравнительно легко решалась аналитическим путем. Определение же самого атомного веса встречало большие трудности.

Уже основатель химической атомистики Дж. Дальтон столкнулся с вопросом, сколько атомов того или иного элемента входит в данное соединение. В конце концов, он стал руководствоваться «принципом наибольшей простоты», т. е. принимал в соединениях наименьшее количество атомов. Это привело его к значительным принципиальным ошибкам в определении атомных весов.

Последователи Дальтона: И. Я. Берцелиус, Ж. Б. Дюма, Ш.Ф. Жерар, А. Лоран, С. Канниццаро — пользовались при определении атомного состава химических соединений более совершенными методами. Новыми важными данными, позволившими уточнить определения атомных весов элементов по их эквивалентам, явились закон Дюлонга и Пти, правило изоморфизма Митчерлиха, аналогии химических и физических свойств, закон Авогадро.

Русские химики первой половины и середины 19 века приняли активное участие как в теоретических исследованиях о принципиальном значении атомного веса, так и в экспериментальных работах в связи с уточнением численных значений атомных весов и эквивалентов химических элементов.

Первые в России исследования, связанные с определением атомных весов, принадлежат Р. И. Герману*. Исследуя в 1829 г. соединения лития, он установил очень близкий к современному, процентный состав окиси лития [1]. По мнению Р. И. Германа, в окиси лития содержится 43,19% лития (по Берцелиусу — 55,99%, процентное содержание лития по современным данным — 46,45%). Однако при выводе атомного веса Р. И. Герман исходил из формулы окиси лития LiO_2, в то время как Берцелиус уже принял формулу LiO (1826 г.). В результате этого определенный Р. И. Германом атомный вес лития 24,34** оказался ошибочным в большей мере, чем атомный вес по измерениям Берцелиуса (20,35); по современным представлениям атомный вес лития равен 6,940.

Исследования Р. И. Германа было высоко оценено Берцелиусом, который поторил в 1829 г. его опыты и убедился в справедливости его выводов относительно процентного состава окиси лития [2].

В 1832 г. Р. И. Герман исправил принципиально неверный атомный вес серебра [3], уже вошедший в то время в употребление благодаря работам Берцелиуса. При этом Р. И. Герман руководствовался теми же соображениями, что и его предшественники — Дюлонг и Пти, т. е. закономерностью, связывающей теплоемкость металла с его атомным весом.

В 1842 г. И. В. Авдеев [4] установил впервые в истории химии правильный атомный вес бериллия.

Историческое значение работы И. В. Авдеева*** в полной мере не было выяснено до самого последнего времени. Тщательное исследование этого вопроса показало [5], что спор вокруг атомного веса бериллия продолжался до конца 19 века и кончился в пользу русского химика.

До работ И. В. Авдеева в области химии бериллия общепризнанным был атомный вес этого металла, установленный Берцелиусом и равный 52,99 [6]. Это значение было выведено шведским химиком на основе неверно определенного им процентного

---

* Герман Рудольф Иосифович (1805—1879)— русский химик и минералог, член-корреспондент Петербургской Академии наук.

** Все атомные веса пересчитаны нами на атомный вес кислорода, равный 16.

*** Авдеев Иван Васильевич (1818—1865)—горный инженер и химик. Работал в Екатеринбургской заводской лаборатории и в Главной пробирной палате.

состава окиси бериллия и из неверного ее атомного состава. Берцелиус считал, что окись бериллия состоит из двух атомов бериллия и трех атомов кислорода, так как многие ее свойства, по его мнению, близки к свойствам окиси алюминия.

И. В. Авдеев исправил процентный и принял другой атомный состав окиси бериллия и на основании этого вычислил правильный атомный вес бериллия. Эта работа И. В. Авдеева получила широкую известность и была издана не только в России [7], но и за рубежом [8].

Исследуя соединения бериллия, И. В. Авдеев пришел к выводу, что окись бериллия должна иметь формулу BeO, а не Be_2O_3, как это принимал Берцелиус. И. В. Авдеев показал, что окись бериллия по химическим свойствам мало похожа на окись алюминия. Состав же двойной сернокислой соли калия и бериллия свидетельствует, по его мнению, о том, что окись бериллия должна иметь формулу BeO. К такому же выводу привело И. В. Авдеева и исследование состава хризоберилла.

На основе определения процентного содержания бериллия в хлористом и сернокислом бериллии И. В. Авдеев получил очень точный процентный состав окиси бериллия, из которого он вывел атомный вес бериллия, равный 9,29 (современный — 9,02).

Работа И. В. Авдеева вскоре после выхода в свет привлекла внимание многих ученых. С положительной оценкой выводов русского химика выступили в 1842—1844 г. Л. Гмелин, Г. Гесс, Т. Шеерер, А. Дамур и К. Раммельсберг.

Берцелиус не согласился с мнением И. В. Авдеева [9]; считая, однако, исследования И. В. Авдеева «весьма важными», Берцелиус выдвинул ряд возражений против выводов русского химика. В частности, он утверждал, что окись бериллия по своим свойствам более сходна с окислами типа M_2O_3.

Однако Берцелиус был вынужден принять процентный состав окиси бериллия, предложенный И. В. Авдеевым, хотя атомный вес бериллия остался у Берцелиуса неверным, так как окиси бериллия он по-прежнему придавал формулу Be_2O_3.

Спор об истинной величине атомного веса бериллия продолжался до конца 19 века и был решен полностью в пользу русского химика. Активное участие в этом споре приняли дерптский химик Г. Кляцо и Д. И. Менделеев.

В 1869 г. Кляцо показал, что окись бериллия изоморфна «с окислами металлов магнезиального ряда». Вследствие этого окись бериллия, по мнению Кляцо, должна иметь формулу BeO [10].

Открытие периодического закона химических элементов внесло большую ясность в дискуссию по поводу атомного веса бериллия. Атомный вес бериллия, отвечающий формуле Be_2O_3, противоречил новому закону. Напротив, исследования И. В. Авдеева полностью удовлетворяли аналогиям, возникающим в результате установления периодической системы химических элементов. Д. И. Менделеев писал по этому поводу: «Установление периодической системы элементов (1869) тотчас же показало, что взгляд И. В. Авдеева отвечает действительности» [11].

В истории определения атомных весов химических элементов в 19 веке значительное место занимает дискуссия, возникшая в связи с определением атомного веса кремния. Спор по этому вопросу продолжался до открытия периодического закона. Трудность, которая возникла при определении атомного веса кремния, заключалась в том, что физические и химические свойства кремния не свидетельствовали однозначно в пользу определенного атомного состава кремнезема. Большинство ученых придерживались одной из трех формул: SiO, SiO_2, SiO_3.

В дискуссии по поводу атомного веса кремния приняли участие и русские химики.

Так, в 1845 г. П. И. Эйнбродт* привел ясное доказательство в пользу формулы SiO_2 [12]. Сопоставив формулы $SiCl_6$, SiF_6 и $SiCl_4$, SiF_4, Эйнбродт пришел к выводу, что плотности паров этих соединений, подсчитанные по формулам $SiCl_4$ и SiF_4 совпадают с найденными экспериментальным путем. Кроме того, он показал, что если тонко раздробленный кварц сплавить с избытком углекислого калия, то выделение углекислого газа прекращается, когда образовавшийся продукт содержит на один атом кислорода основания два атома кислорода кислоты. Атомный вес кремния П. И. Эйнбродт принял 29,58. Эта работа Эйнбродта получила высокую оценку немецкого химика Л. Гмелина [13].

В том же году Р. И. Герман также показал, что наиболее вероятна формула кремнезема SiO_2 [14]. При этом он руководствовался тем, что дуалистическая формула кремнекислого натрия $(NaO)_3(SiO_3)_2$ вообще не имеет аналогий, в то время как формула $NaOSiO_2$ подобна формуле $NaOCO_2$.

Атомный вес кремния, по В. И. Герману, — 29,58. На этом дискуссия об атомном весе кремния не прекратилась. В 1857 г. Ж. Б. Дюма высказался в пользу формулы SiO_3 и эквивалентного веса кремния 21 [15]. В 1858 г. Ж. Ш. Мариньяк, на основании изоморфизма солей кремнефтористоводородной и оловофтористоводородной кислоты, пришел к формуле кремнезема SiO_2 и к эквивалентному весу кремния 14 [16]. В том же году С. Канниццаро, применив закон Авогадро к соединениям кремния, также приходит к формуле SiO_2 и атомному весу кремния 28 [17]. Однако в 1860 г. Т. Шеерер

---

* Эйнбродт Павел Иванович (1809—1857)— ординарный профессор по кафедре химии в Харьковском университете.

на основании неверных формул некоторых силикатов попытался опровергнуть формулу кремнезема SiO_2 и ввести вместо нее формулу SiO_3 [18].

В следующем году Н. И. Лавров* указал на ошибочность мнения Шеерера и высказался в пользу формулы SiO_2 [19].

Открытие периодического закона химических элементов Д. И. Менделеевым решило окончательно вопрос об атомном весе кремния. Уже в первых вариантах периодической системы Д. И. Менделеев принял близкий к современному атомный вес кремния, равный 28.

Значительный вклад внесли русские химики также в уточнение численных значений атомных и эквивалентных весов элементов.

Большой интерес в этом отношении вызывают работы Р. И. Германа, П. И. Эйнбродта и Г. В. Струве.

В 1844 г. Р. И. Герман получил очень точный для своего времени процентный состав двуокиси циркония [20]. Анализируя хлорид и оксихлорид циркония, Р. И. Герман пришел к атомному весу этого элемента, равному 89,54 (современный 91,22). Атомный вес циркония, определенный до Германа одним только Берцелиусом, равен 88,47 [21]. И Герман, и Берцелиус при выводе атомного веса циркония исходили из неправильных формул двуокиси циркония. Приводимые нами атомные веса циркония пересчитаны на правильные формулы.

В 1843 и 1861 гг. Р. И. Герман получил точные процентные составы окисей церия [22] и лантана [23]. При перечислении атомных весов, приводимых Р. И. Германом, на правильные формулы окисей церия и лантана их численные значения выражаются: Ce—138 (современный 140,13) и La — 139,32 (современный 138,92).

В 1846 г. П. И. Эйнбродт получил очень точное значение веса двойного атома («эквивалента») азота [24]. Разлагая азотнокислый свинец до окиси свинца, П. И. Эйнбродт получил «атомный вес» азота, равный 28,007, по сравнению с современным 28,016 (14,0082) и берцелиусовским 28,010 (14,0052).

В этой же работе при участии профессора физики Московского университета Спасского, а также в другой более поздней статье [25], П. И. Эйнбродт указал на методическую ошибку Берцелиуса, заключавшуюся в том, что последний в некоторых случаях брал не среднее значение нескольких определений содержания соответствующего элемента в химическом соединении, а среднее значение уже рассчитанных атомных весов. В таком случае, по мнению П. И. Эйнбродта, «положительная погрешность в процентном содержании того элемента, коего атомный вес должен быть определен, дает в результате большую ошибку, чем равная, но отрицательная погрешность».

П. И. Эйнбродт приводит следующее доказательство этого положения.

Если A — известный атомный вес одного элемента, a — искомый атомный вес другого элемента, M — процентное содержание тела A, m — процентное содержание тела a, то $a = A\frac{m}{M}$. Считая все эти величины истинными, он вводит погрешность $\pm e$:

$$\frac{m+e}{M-e} - \frac{m}{M} = \frac{Me+me}{M^2-Me}; \quad (1)$$

$$\frac{m}{M} - \frac{m-e}{M+e} = \frac{Me+me}{M^2+Me}. \quad (2)$$

Дробь (1) более дроби (2), что и требовалось доказать.

Эта работа П. И. Эйнбродта была прореферирована в немецком журнале «Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie für 1849» (Годовой отчет об успехах химии в 1849 г.) [26] и получила положительную оценку.

Очень точное значение атомного веса меди получил в 1850 г. Г. В. Струве**. Восстанавливая медный купорос в токе водорода, Г. В. Струве получил численное значение атомного веса меди, равное 63,61 [27], по сравнению с современным 63,54 и берцелиусовским 63,30. Атомные веса других элементов: серы, серебра, бария, молибдена были определены Г. В. Струве с меньшей точностью, чем западно-европейскими учеными [28].

Идеи Канниццаро, связанные с новым подходом к определению атомных весов, нашли в России многих сторонников. В связи с тем, что сам Канниццаро рассмотрел в своей классической работе всего лишь 22 химических элемента, многие ученые занялись определением атомных весов. Включились в эту работу и русские химики.

В 1862 г. К. И. Лисенко, основываясь на плотности паров ряда химических соединений, указал на правильные атомные веса цинка, олова, свинца и железа [29]. Относительно атомного веса железа, который не был исправлен Канниццаро, в то время существовало разногласие, принять ли его равным 112 (Вюрц) или 56 (Эрленмейер). К. И. Лисенко указал в статье, что необходимо принять его значение, равное 56.

---

* Лавров Николай Иванович (1790—1874)— химик и минералог. Служил в Департаменте горных и соляных дел. Один из основателей Петербургского минералогического общества.

** Струве Генрих Вильгельмович (1822—1908)— химик, работал в Тифлисской химической лаборатории. Известен работами в области химии редких элементов.

В 1863 г. А. М. Бутлеров подтвердил атомный вес свинца [30], установленный Канниццаро. Определив плотность пара тетраметилсвинца, он пришел к выводу, что атомный вес свинца равен 207. В 1864 г. А. М. Бутлеров подтвердил двухатомность цинка и тем самым указал на его правильный атомный вес [31].

Выдающуюся роль в развитии идей Канниццаро сыграл Н. И. Лавров. В его учебнике «Неорганическая химия» [32], вышедшем в 1865 г., помещена таблица атомных весов, в которую включены почти все известные в то время химические элементы. Атомные веса, приводимые Н. И. Лавровым, учитывали закон Авогадро, правило изоморфизма, закон Дюлонга и Пти, аналогию свойств химических элементов. Предшественниками Н. И. Лаврова в этом отношении были А. Вюрц [33], Л. Мейер [34] и В. Одлинг [35]. Н. И. Лавров в своем учебнике химии привел близкий к современному атомный вес ниобия, равный 97,6 (современный — 92,91). Правда, несколько позднее в 1865 г. Ж. Ш. Мариньяк получил более точное значение атомного веса ниобия, равное 94 [36]. Заслуга Н. И. Лаврова заключается в том, что он первым отказался от неправильного атомного веса ниобия, выражаемого эквивалентом, и предложил близкий к современному атомный вес.

В этом же учебнике Н. И. Лавров одновременно с В. Одлингом [35] вводит правильный атомный вес тория. До работ Н. И. Лаврова и Одлинга химики употребляли только эквивалентный вес этого элемента. В отличие от английского химика, Н. И. Лавров приводит более точное значение атомного веса тория: 231,4 (Н. И. Лавров), 238 (Одлинг) и 232,12 (современный атомный вес). Это объясняется тем, что Н. И. Лавров руководствовался работой своего соотечественника Р. И. Германа [37], который определил «атомный вес» тория величиной 115,7, т. е. ровно половиной атомного веса, принятого Н. И. Лавровым, в то время как Одлинг, по-видимому, руководствовался работами Шидениуса [38], содержащими завышенное значение «эквивалента» тория.

Работы, связанные с определением атомных весов, были опубликованы П. П. Шубиным [39], В. Вилуевым [40] и Б. Добровольским [41]. Однако численные значения атомных весов, полученные этими учеными, не улучшили результатов, опубликованных до их исследований.

Рассмотренный нами материал показывает, что в первой половине и середине XIX века русские ученые приняли активное участие в развитии атомно-молекулярного учения.

Академия наук СССР
Институт истории естествознания и техники
Москва

Поступила
5.IV.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. И. Герман, Ann. d. Phys. u. Chem., **15**, 480, 1829.
2. I. I. Berzelius, Ann. d. Phys. u. Chem., **17**, 379, 1829.
3. Р. И. Герман, Bull. de la Soc. des naturalistes de Moscou, **5**, 207, 1832.
4. Э. П. Либман, Труды Института истории естествознания и техники, **6**, 110, 1955.
5. С. А. Погодин, Труды Института истории естествознания и техники, **6**, 125, 1955.
6. I. I. Berzelius, Ann. d. Phys. u. Chem., **7**, 397; **8**, 177, 1826.
7. И. В. Авдеев, Горный журнал, **3**, 361, 1842. См. также Труды Института истории естествознания и техники, **6**, 86, 1955.
8. И. В. Авдеев, Ann. d. Phys. u. Chem., **132**, 101, 1842; Ann. d. Chem. u. Pharm., **44**, 269, 1842; Pharmazeut. Centralbl., **13**, 627, 1842; Ann. de chim. et. de phys., **7**, 155, 1843.
9. I. I. Berzelius, Lehrbuch der Chemie, B. L. Heidelberg, 1844.
10. Г. Кляцо, Горный журнал, **4**, 439, 1869.
11. Д. И. Менделеев, Основы химии, т. 2., М.—Л., 1947, стр. 373.
12. П. И. Эйнбродт, Bull. de la Soc. des naturalistes de Moscou, **18**, 242, 1845. Ann. d. Chem. u. **55**, 332, 1845.
13. L. Gmelin, Handb. d. anorg. Chem., B. 2. Heidelberg, 1853, стр. 320.
14. Р. И. Герман, Journ. prakt. Chem., **35**, 232, 1845.
15. J. B. Dumas, C. R., **45**, 709, 1857.
16. J. Ch. G. Marignac, Oeuvres complètes, t. I. Genève, Paris, Berlin, стр. 579.
17. S. Cannizzaro, Sunto di un corso di filosofia chimica, Pisa, 1858.
18. Th. Scheerer. Ann. d. Chem. u. Pharm., **116**, 129, 1860.
19. Н. И. Лавров, Zs. f. Chem., **4**, 279, 1861.
20. Р. И. Герман, Journ. f. prakt. Chem., **31**, 75, 1844.
21. I. I. Berzelius, Ann. d. Phys. u. Chem., **4**, 126, 1825.
22. Р. И. Герман, Journ. f. prakt. Chem., **30**, 184, 1843.
23. Р. И. Герман, Journ. f. prakt. Chem., **82**, 385, 1861.
24. П. И. Эйнбродт, Об атомическом весе азота, Харьков, 1846.
25. П. И. Эйнбродт, Bull. de la Soc. des naturalistes de Moscou, **19**, 211, 1846.
26. Jahresbericht über die Frotschritte der Chemie für 1849, Giessen. 1850, стр. 560.

27. Г. В. Струве. Рассуждение об определении веса атома некоторых простых тел, СПб, 1850.
28. Г. В. Струве, Ann. d. Chem. u. Pharm., 68, 209, 1848; 80, 203, 1851.
29. К. И. Лисенко, Горный журнал, 3, 369, 1862.
30. А. М. Бутлеров, Сочинения, 1., М., 1953, стр. 100.
31. А. М. Бутлеров, Сочинения, т. 1, М., 1953, стр. 26.
32. Н. И. Лавров, Неорганическая химия, СПб, 1855.
33. A. Wurtz, Lecon de philosophie chimique, Paris, 1864.
34. L. Meyer, Die modernen Theorien der Chemie und ihre Bedeutung für die chemische Statik, Breslau, 1864.
35. W. Odling, Beschreibendes und theoretisches Handbuch der Chemie, Erlangen, 1865.
36. J. Ch G. Marignac. Oeuvres complètes, T. L. Genéve, Paris, Berlin, стр. 235.
37. Р. И. Герман, Jour. f. prakt. Chem., 93, 106, 1864.
38. J. J. Chydenius; Ann. d. Phys. u. Chem., 119, 43, 1863.
39. П. П. Шубин, Горный журнал, 1, 148, 1842.
40. В. Вилуев, Рассуждение о весе пая висмута, СПб, 1849.
41. Б. Добровольский, Материалы для химии бора и его соединений, 1. Атомный вес бора, Киев, 1869.

СОДЕРЖАНИЕ

Л. А. Николаев. Некоторые современные проблемы гомогенного катализа 1185

В. А. Шушунов, Г. А. Разуваев, Б. Н. Морыганов и М. К. Сафонова. Кинетика инициированной перекисью бензоила реакции изопропилового спирта с четыреххлористым углеродом 1203

Я. В. Шевелев. К вопросу о размывании адсорбционной волны. II. Влияние стенки и грануляционный эффект 1210

В. И. Веденеев, Г. Н. Герасимов и А. П. Пурмаль. Фотохимическое разложение перекиси водорода 1216

В. Л. Хейфец и Б. С. Красиков. О характере адсорбционных слоев на поверхности твердых металлов 1227

И. А. Лескович. О пластичности стабильных и метастабильных фаз полиморфных веществ (давление истечения NH_4NO_3) 1235

П. Г. Маслов. Общие формулы для нахождения рефракций, энтропий и теплот образования алкадиенов и сульфидных органических соединений 1242

З. А. Соловьева и О. А. Абраров. Влияние борной кислоты на катодную поляризацию при электроосаждении кобальта и никеля 1248

А. М. Сухотин и К. М. Карташова. О пассивности железа в кислых растворах 1256

Е. Т. Денисов и Н. М. Эмануэль. Газовое инициирование двуокисью азота процесса окисления циклогексана в жидкой фазе 1266

В. Ф. Писаренко. К вопросу о межкристаллитных прослойках в кристаллофосфорах 1276

В. В. Серпинский, С. А. Войткевичи, Н. Ю. Любошиц. Определение давления насыщенного пара некоторых душистых веществ. VI. . . . 1278

И. И. Китайгородский и В. И. Шелюбский. Изучение механизма восстановления свинца при обработке свинцового стекла в восстановительном пламени 1285

А. Л. Ротинян, Н. П. Федотьев и Ли Ун Сок. Влияние плотности тока, температуры и концентрации серной кислоты на перенапряжение выделения водорода на цинке. 1295

Ю. А. Подвязкин и А. И. Шлыгин. Изучение поверхностных свойств порошкообразных металлических катализаторов и адсорбентов методом кривых заряжения 1305

С. Г. Энтелис и Н. М. Чирков. О влиянии добавок пропилена и хлористого водорода на величину функции кислотности фосфорной кислоты . . 1311

М. О. Буланин, Б. Н. Долгов, Т. А. Сперанская и Н. П. Харитонов. Инфракрасные спектры поглощения триалкилалкоксиланов . . . 1321

В. А. Каргин и Т. И. Соголова. О механизме текучести поливинилхлорида 1328

И. В. Смирнова, К. В. Топчиева и В. С. Юнгман. Сорбция паров метилового спирта в широком интервале температур на дегидратирующих катализаторах 1337

А. Н. Крестовников и В. Н. Вигдорович. Рассмотрение особого случая, при котором возможны новые типы диаграмм состояния двухкомпонентных систем 1345

Г. М. Панченков, И. А. Семиохин, А. А. Рензаева, В. В. Молчанов и О. П. Калашников. Разделение стабильных изотопов азота методом химического обмена. I. 1352

С. Ю. Елович и В. Н. Прусаков. Изучение хромотографии многовалентных ионов при помощи меченых атомов. I. Адсорбция ионов Sr^{2+} и Ce^{3+} в статике и динамике 1359

Р. Х. Бурштейн и В. И. Лукьянычева. Активация анодного процесса небольшими количествами кислорода. 1370

Я. М. Варшавский, М. Г. Ложкина и А. И. Шатенштейн. Исследование водородного обмена с жидким фтористым дейтерием. 1377

Л. А. Николаев. К вопросу о механизме каталазного действия аммиаката меди. 1387

А. А. Вечер, А. В. Никольская и Я. И. Герасимов. Исследование термодинамических свойств двойных металлических систем методом электродвижущих сил. III. Система медь— сурьма 1395

А. Гудо. Электронная конфигурация ионов металлов- активаторов и энзиматический катализ 1401

Методы и техника физико-химического исследования

Г. П. Корнейчук. Моностат тонкого регулирования газовых потоков . . . 1413

Дискуссия

В. П. Шишокин. О термохимической логарифмике 1414
М. Х. Карапетьянц. Ответ на новое письмо А. Ф. Капустинского . . . 1417

Письма в редакцию

З. К. Семенченко. Термодинамика магнетиков и диэлектриков 1420
О. А. Баламутова. Об измерении плотности и молекулярного веса паров в широком интервале температур 1422
Е. А. Галашин и В. М. Татаевский. К явлениям фотографического обращения. Влияние некоторых обработок фотослоя на образование изображения при одновременном действии актиничного и рассасывающего света 1426

Из истории науки

Н. А. Фигуровский и В. И. Куринной. Определение атомных весов русскими химиками в XIX веке (до 1869 г.) 1429

CONTENTS

. A. Nikolaev. Some Modern Problems of Homogeneous Catalysis . . . 1185
. A. Shushunov, G. A. Razuvaev, B. N. Morganov, M. K. Safonova. The Kinetics of Benzoyl Peroxide Decomposition in Carbon Tetrachloride-Isopropanol Mixtures. 1203
a. V. Shevelov. On the Diffuseness of the Adsorption Wave. II. Wall and Granulation Effects. 1210
. I. Vedeneev, G. N. Gerasimov and A. P. Purmal'. The Photochemical Decomposition of Hydrogen Peroxide. I. 1216
. L. Kheifets and B. S. Krasikov. On the Nature of the Adsorption Layers on Solid Metal Surfaces. 1227
A. Leskovich. On the Plasticity of Stable and Metastable Phases of Polymorphous Substances. 1235
. G. Maslov. General Formulas for the Refractions, Entropies and Heats of Formation of Alkyl Dienes and Organic Sulfides. 1242
A. Solov'ev and O. A. Abrarov. The Effect of Boric Acid on the Cathodic Polarization in the Electrodeposition of Nickel and Cobalt. . . . 1248
M. Sukhotin, K. M. Kartashova. The Passivity of Iron in Acid Solutions. 1256
T. Denisov and N. M. Emanuel'. The Gaseous Initiation by Nitrogen Dioxide of the Oxidation of Cyclohexane in the Liquid Phase. 1266
F. Pisarenko. On the Intercrystalline Layers in Crystallophosphors. 1276
V. Serpinskiĭ, S. A. Voitkevich, N. Yu. Lyuboshits. Determination of the Saturated Vapor Pressures of Some Odorous Substances. VI. 1278
I. Kitaigorodskiĭ and V. I. Shelyubskiĭ. A Study of the Mechanism of Lead Reduction in the Treatment of Lead Glasses in the Reducing Flame. 1285
L. Rotinyan, N. P. Fedot'ev, Li Un Sok. The Effect of Current Density, Temperature and Sulfuric Acid Concentration on the Hydrogen Overpotential on Zinc. 1295
I. A. Podvyazkin and A. I. Shlygin. A Study of the Surface Properties of Powdered Metallic Catalysts and Adsorbents by the Charging Curve Method. 1305
G. Entelis and N. M. Chirkov. The Effect of Propylene and Hydrogen Chloride Additions on the Value for the Acidity Function of Phosphoric Acid. 1311
. O. Bulanin, B. N. Dolgov, T. A. Speranskaya, N. P. Kharitonov. The Infra-Red Absorption Spectra of Triethylmethoxysilane 1321
A. Kargin, T. I. Sogolova. On the Flow Mechanism of Polyvinyl Chloride. 1328
V. Smirnova, K. V. Topchieva and V. S. Yungman. The Sorption of Methyl Alcohol Vapors on Dehydration Catalysts over a Wide Range of Temperatures 1337

A. N. Krestovnikov and V. N. Vigdorovich. An Analysis of a Particular Case for Which New Types of Diagrams of State for Two Component Systems Are Possible. 1345
G. M. Panchenkov, I. A. Semiokhin, A. A. Renzaeva, V. V. Molchanov and O. P. Kalashnikova. The Separation of Stable Nitrogen Isotopes by the Chemical Exchange Method 1352
S. Yu. Elovicha nd V. N. Prusakov. A Study of the Chromatography of Multivalent Ions with the Aid of Labelled Atoms. I. The Adsorption of Sr^{2+} and Ce^{3+} Ions under Static Conditions. 1359
R. Kh. Burshtein and V. I. Lukyanycheva. The Activation of the Anodic Process by Small Amounts of Oxygen. 1370
Ya. M. Varshavskiĭ, M. G. Lozhkina, A. I. Shatenshtein. A Study of the Hydrogen Exchange Reaction with the Aid of Liquid Hydrogen Fluoride. 1377
L. A. Nikolaev. On the Catalase Action of Copper Ammine. 1387
A. A. Vecher, A. V. Nikol'skaya, Ya. I. Gerasimov. A Study of the Thermodynamic Properties of Binary Metallic Systems by the Electromotive Force Method. III. The System Copper — Antimony. 1395
M-me. Andrie Gondot. Configuration electronique du ions metalliques activateurs at Catalyse enzymatique. 1401

Experimental Methods and Techniques

G P. Korneichuk. A Manostat for the Fine Control of Flow of Aggressive Gases. 1413

Discussion

V. P. Shishokhin. On Thermochemical Logarithmiques. 1414
M. Kh. Karapet'yants. Reply to the New Letter of A. F. Kapustinsky. 1417

Communications to the Editor

V. K. Semenchenko. The Thermodynamics of Magnetic Substances and Dielectrics. 1420
E. A. Balamutova. The Measurement of the Densities and Molecular Weights of Vapors over a Large Range of Temperatures. 1422
E. A. Galashin, V. M. Tatevskiĭ. On the Photographic Inversion Effect. The Effect of Certain Treatments of the Photolayer on the Formation of the Image during the Simultaneous Actoin of Actinic and Light Resolve 1426

From the History of Science

N. A. Figurovskiĭ, V. I. Kurinnoi. The Determination of Atomic Weights by Russian Chemists in the XIX th Century (up to 1869) 1429

Г-07838 Подписано к печати 21/VIII 1957 г. Печ. л. 21,58 + 2 вкл. Уч.-изд. л. 23,5
Формат бумаги 70×108¹/₁₆. Бум. л. 7⁷/₈. Зак. 1640 Тираж 4075 экз

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

22 руб. 50 коп.